

*Rheologische Untersuchungen
an viskoelastischen Tensidsystemen*

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereiches Chemie

der Universität Essen

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Manuela Pflaumbaum

Essen 2002

Für Jörg, meine Mutter und meine
Schwester Kirsten

[...] die Naturwissenschaften sind durch das Experiment in der Lage, an einem einzigen Objekt den Begriff, ja eventuell das Gesetz zu finden, das sie sucht und man kann diese Abstraktion als „isolierende“ von der vergleichenden scheiden. Doch würde auch sie ihr Ziel vollkommen verfehlt zu haben glauben, wenn der an dem einen Objekt gebildete Begriff nur für dieses eine Objekt gültig wäre, und deswegen kommen diese Unterschiede hier nicht in Betracht. Der Begriff oder das Gesetz soll stets für eine beliebig große Anzahl von Objekten gelten, also durchaus allgemein sein. [...]

Heinrich Rickert (1863-1936) „Die naturwissenschaftliche Methode“

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen Februar 2000 und Februar 2001 im Rahmen eines Forschungsstipendiums bei der Degussa AG, Care Specialities und in der Zeit zwischen Februar 2001 und Oktober 2002 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Essen.

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2002

Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage, Universität Essen
Prof. Dr. Günter Schmid, Universität Essen

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Gerhard Peschel

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die interessante Aufgabenstellung, seine stetige Unterstützung und die wertvollen Diskussionen die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. Günter Schmid danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Für die Übernahme des Vorsitzes in der Prüfungskommission bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Gerhard Peschel.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Degussa AG, mit deren Kooperation ein Teil der Arbeit entstand. Für die ausgesprochen gute Betreuung und Einbindung ins Unternehmen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Wolfgang Goertz, Herrn Dr. Felix Müller, Herrn Dr. Ingo Fleute-Schlachter, Herrn Dr. Joachim Venzmer und Herrn Jörg Peggau.

Für die konstruktive Kritik bei der Durchsicht dieser Dissertation bin ich Herrn Dr. Felix Müller und Herrn Dr. Jörg Rainer Figura sehr dankbar.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das freundschaftliche Arbeitsklima und die grosse Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IX
1. Einleitung	12
1.1. Problemstellung	13
2. Theoretische Grundlagen	14
2.1. Tenside	14
2.1.1 Aminoxide	16
2.1.2 Eigenschaften und Aggregationsverhalten tensidhaltiger Lösungen	18
2.1.3 Gelreiniger	25
2.2. Rheologie	27
2.2.1 Scherrheologische Grundgrößen	27
2.2.2 Oszillationsmessungen	28
2.2.3 Schubspannungstensor und Deformationstensor	29
2.2.4 Normalspannungen	32
2.3. Viskoelastizität	33
2.3.1 Maxwell-Körper	34
2.3.2 Giesekus-Modell	37
2.3.2.1 Allgemeine Theorie des Giesekus-Modells und der spezielle Ein-Moden- Ansatz	37
2.3.2.2 Anwendung des Ein-Moden-Modells auf eine einfache Scherströmung	40
2.3.2.2 Ein-Moden-Modell für die lineare Abhängigkeit der Schubspannung und des Mobilitätstensors von dem Konfigurationstensor	41
2.3.2.3 Ein-Moden-Ansatz mit der Anisotropie von $0 \leq \alpha \leq 0$ für eine einfache Scherströmung	43
2.3.2.5 Spannversuche bei einfacher Scherströmung	46
2.3.3 Viskoelastische Tensidformulierungen als Modellsysteme	47

2.3.3.1	Reptationstheorie für Polymere	48
2.3.3.2	Reptationstheorie für viskoelastische Tensidformulierungen	52
2.3.3.3	Das Rouse- und Zimm-Modell	53
2.4	Vergleich der Materialfunktionen	54
2.4.1	Cox-Merz-Relation	54
2.4.2	Yamamoto-Relation	55
2.4.3	Gleißle-Spiegelrelation	57
2.4.4	Laun-Regel	58
3.	Experimenteller Teil	59
3.1.	Rheologische Untersuchungsmethoden	59
3.1.1	Beschreibung des Rheometrics RFS II	59
3.1.2	Kegel-Platte-Messsysteme	61
3.2.	Durchführung der Messungen	63
3.2.1	Stetiger Scherversuch: Scherratenversuch	64
3.2.2	Dynamische Versuche: Oszillationsversuche	65
3.2.2.1	Der Amplitudentest	66
3.2.2.2	Der Frequenztest	67
3.2.2.3	Der Relaxationsversuch	67
3.2.3	Der Kriechversuch	68
3.2.4	Zeitabhängiger Scherversuch: Spannversuch	69
3.2.5	Zeitabhängiger Scherversuch: Relaxationsversuch	71
3.2.6	Rheologische Transformationen	73
3.3.	Transmissions-Elektronenmikroskopie	76
3.3.1	Aufbau der Apparatur	76
3.3.2.	Probenpräparation	78
3.3.2.1	Oberflächenabdrücke	78
3.3.2.2	Gefrierbruchtechnik	79
3.4.	Herstellung der Tensidformulierungen	80

3.4.1	Tensidformulierung I	80
3.4.2	Tensidformulierung II	81
3.4.3	Tensidformulierung III	81
3.4.4	Tensidformulierung IV	82
4	Ergebnisse und Diskussion	83
4.1.	Auswahlkriterien zur Untersuchung der geeigneten Tensidsysteme	83
4.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen und Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung I – IV	89
4.2.1	Tensidformulierung I: MDMAO-HNO ₃	89
4.2.1.1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung I	91
4.2.1.2	Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung I	92
4.2.2	Tensidformulierung II: MDMAO-NaNO ₃ -HCl	97
4.2.2.1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung II	97
4.2.2.2	Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung II	98
4.2.3	Tensidformulierung III: MDMAO	103
4.2.3.1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung III	103
4.2.3.2	Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung III	104
4.2.4	Tensidformulierung IV: MDMAO-HCl	108
4.2.4.1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung IV	108
4.2.4.2	Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung IV	109
4.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den elektronenmikroskopischen und den rheologischen Daten der Tensidformulierungen I-IV	113
4.3	Vergleich der experimentellen Daten mit den Voraussagen des Giesekus-Modells	115

4.3.1	Auswahlkriterien für den Vergleich der experimentell bestimmten Daten mit den Voraussagen des Maxwell- und Giesekus-Modells	115
4.3.2	Normierung der rheologischen Größen	117
4.3.2.1	Normierung der Scherraten- und Oszillationsversuche	117
4.3.2.2	Normierung der Spann- und Relaxationsversuche	118
4.3.3	Tensidformulierung I: MDMAO-HNO ₃	120
4.3.3.1	Dynamische Versuche und Kriechversuch der Tensidformulierung I	120
4.3.3.2	Scherratenversuche der Tensidformulierung I	131
4.3.3.3	Spannversuche der Tensidformulierung I	136
4.3.3.4	Relaxationsversuche der Tensidformulierung I	145
4.3.3.5	Abschließende Ergebnisdiskussion der Tensidformulierung I	152
4.3.4	Tensidformulierung II: MDMAO-NaNO ₃ -HCl	155
4.3.4.1	Dynamische Versuche der Tensidformulierung II	155
4.3.4.2	Scherratenversuche der Tensidformulierung II	161
4.3.4.3	Spannversuche der Tensidformulierung II	164
4.3.4.4	Abschließende Ergebnisdiskussion der Tensidformulierung II	167
5.	Zusammenfassung und Ausblick	169
6.	Literaturverzeichnis	172
7.	Anhang	178
7.1	Kalibrierung und Justierung der Rheometrics RFS II	178
7.1.1	Kalibrierung der Rheometrics RFS II	178
7.1.2	Justierung des Messwertaufnehmers der Rheometrics RFS II	179
7.2	Geräteparameter	180
7.2.1	Trägheitskräfte	180

7.2.2	Elektronische und mechanische Verzögerungszeit	181
7.2.2.1	Spannversuch und Relaxationsversuch aus konstanter Scherrate	181
7.2.2.2	Relaxation bei konstanter Deformation	183
7.3.	Chemikalien	185
7.3.1	Aminoxide	185
7.3.2	Säuren und Salze	185
7.4.	Mathematische Berechnungen	186
7.4.1	Anlaufverhalten beim Giesekus-Modell	186
7.4.2	Relaxationsverhalten beim Giesekus-Modell	187
7.4.3	Berechnung des idealen Maxwell-Elements	188

Liste der Veröffentlichungen

Lebenslauf

Abkürzungsverzeichnis

c	Amphiphilkonzentration		
\hat{c}	Stäbchenkonzentration (Anzahl der Stäbchen/cm ³ Lösung)	\bar{B}_i	Mobilitätstensor
c_G	Gegenionkonzentration	\dot{C}	Ableitung des Konfigurations- tensors
c_M	Tensidkonzentration der Mizellform	\bar{C}	Konfigurationstensor
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration	D_r	Rotationsdiffusionskonstante
d	Stäbchendurchmesser	F	Kraft
dA	Volumenelement	G	Proportionalitätskonstante
dF	Oberflächenkraft	G'	Speichermodul
dh	differentielle Schichtdicke	G''	Verlustmodul
dv	Geschwindigkeits- differential	G_0	Ruheschermodul
dy, dx, dz	Seitenflächen	G^*	Relaxationsmodul
h	Abstand	$G(t)$	zeitliches Verhalten des Relaxationsmoduls
i	Index	$G'(\xi, \gamma) / \zeta_n^2$	Elastizitätskoeffizient
j	Index	$H(\lambda)$	Relaxationszeitspektrum
k	Verschiebungsfaktor	I	Ionenstärke
k_B	Boltzmannkonstante ($1,380662 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)	L	Stäbchenlänge
\vec{n}	Normalvektor des Flächen- elements	LVE	linear viskoelastisch
p	hydrostatischer Druck	$M(t, \dot{\Theta})$	Drehmoment
$rkfest$	Numerikfunktion	M	Molekulargewicht
r_M	Mizellradius	MDMAO	Myristyldimethylaminoxid
s	normierte Zeit	N_1	erste Normalspannungsdifferenz
t	Zeit	N_2	zweite Normalspannungsdifferenz
t_E	elektronische Verzögerungszeit	\dot{N}_1	Ableitung der ersten Normalspannungsdifferenz
t_M	mechanische Verzögerungszeit	\dot{N}_2	Ableitung der zweiten Normal- spannungsdifferenz
t_M	Gesamtverzögerungszeit	$(N_1)_k$	Korrektur der ersten Normal- spannung
v	Geschwindigkeit	$P(t, \dot{\Theta})$	Normalkraft
\vec{x}	Ort	R	Radius
y	Vektor mit Vorgabe der Anfangsbedingungen	T	Temperatur
A	Fläche		
B_i	Mobilitätskonstante		

WS	Wirkstoffgehalt	η_n	normierte Scherviskosität
Z	Matrix	$ \eta^* _n$	normierter Betrag der
α	Anisotropiefaktor		komplexen Viskosität
β	Kegelwinkel	$\eta_n^-(s, \chi)$	normiertes Abklingverhalten der
$\bar{\beta}_i$	relativer Mobilitätstensor		Viskosität
ε	Relaxationsexponent	$\eta_{Giesekus}^-(s, \chi)$	Abklingverhalten der Viskosität
γ	Deformation		nach Giesekus
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	$\eta_n^-(s, \chi)_{Gleißle}$	normierte Viskosität nach
$\bar{\gamma}$	Deformationstensor		Gleißle
$\bar{\dot{\gamma}}$	Scherratentensor	η^+	Spannviskosität
$\hat{\gamma}$	Amplitude der sinusförmigen	$\eta_{Giesekus}^+$	Spannviskosität nach Giesekus
	Deformation	η_n^+	normierte Spannviskosität
$\hat{\gamma}_{12}$	Amplitude der Deformation	$\eta^-(t, \dot{\gamma})$	Abklingverhalten der
γ_e	Rückdeformation		Scherviskosität
γ_L	Grenzwert des linear	$\bar{\pi}$	totaler Schubspannungstensor
	viskoelastischen Bereichs beim	τ	Schubspannung
	Amplitudentest	τ_0	Zeitkonstante
γ_v	bleibende Deformation	$\tau_{12}(0)$	Schubspannung im Ruhezustand
λ	Strukturrelaxationszeit	$\tau_{xx}, \tau_{yy}, \tau_{zz}$	Normalkraftkomponenten
λ_1	langsame Relaxationszeit [ms- min]	$\vec{\tau}$	Schubspannungsvektor
λ_2	schnelle Relaxationszeit [μs]	$\dot{\tau}$	Ableitung der Schubspannung
λ_{BREAK}	Durchschnittliche Lebensdauer einer Mizelle	$\bar{\tau}$	Schubspannungstensor
λ_e	universelle Zeitkonstante	$\hat{\tau}_{12}$	Amplitude der Schubspannung
λ_{REP}	Reptationszeit	ρ	Dichte
η	Scherviskosität	ρ_M	Mizelldichte
η'	unbekannte Größe	ν	Anzahl der Teilchen/cm ³
$\eta''(\omega, \gamma)$	dynamische Viskosität	ω	Kreisfrequenz
η_0	Nullviskosität	ξ	normierte Frequenz
$ \eta^* $	komplexe Viskosität	χ	normierte Scherrate
$\eta_{Giesekus}$	nach Giesekus berechnete	$\Theta(t)$	Winkelgeschwindigkeit
	Viskosität	Ψ_1	erster
η_{LM}	Viskosität des Lösungsmittels	Ψ_2	Normalspannungskoeffizient
			zweiter
			Normalspannungskoeffizient

Ψ_{1n}	normierter Normalspannungskoeffizient
$\Psi_{1\text{ Giesekus}}$	Normalspannungskoeffizient berechnet nach Giesekus
$\Psi_{1\text{ Giesekus}}^+$	Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten nach Giesekus
Ψ_{1n}^+	normiertes Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizient
$\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})_{YM}$	erster Normalspannungskoeffizient nach Yamamoto
$\Psi_{1n}(\chi)_{YM}$	normierter erster Normalspannungskoeffizient nach Yamamoto
$\Psi_{1n}(\infty, \dot{\gamma})_{Gleißle}$	normierter erster Normalspannungskoeffizient nach Gleißle
$\Psi_{1n}^-(s, \chi)$	normiertes Abklingverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten
$\Psi_{1\text{ Giesekus}}^-(s, \chi)$	Abklingverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten nach Giesekus
$\nabla \nu$	Gradiententensor der Strömungsrichtung

1 Einleitung

Die Rheologie, als Teilgebiet der Mechanik, ist die Lehre von der Deformation und vom Fließen der Stoffe unter Einwirkung äußerer Kräfte.

Die Beschreibung des Fließverhaltens ist von großer Bedeutung für die Qualitäts- und Produktkontrolle in der Industrie und bei der Suche nach innovativen Anwendungsgebieten von Tensiden.

Um Voraussagen über mögliche praktische Anwendungen treffen zu können, spielen neben den rheologischen Eigenschaften, die Strukturformen in den Tensidformulierungen und die damit verbundenen Gesetzmäßigkeiten eine zunehmende Rolle.

Die Rheologie von wässrigen mizellaren Lösungen wurde in den letzten 20 Jahren eingehend untersucht [1-11].

Zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften untersucht man die Änderung der Viskosität unter der Einwirkung von Druck-, Zug-, Schub- und Scherspannungen.

Vor allem viskoelastische Effekte führen zu ungewöhnlichen Eigenschaften, die sich anwendungstechnisch vielseitig nutzen lassen.

Für ein optimales Applikationsverhalten einer viskoelastischen Tensidformulierung müssen der viskose und der elastische Anteil im richtigen Verhältnis zueinander stehen.

Ein zu hoher Elastizitätsanteil kann bei der Verarbeitung zu erheblichen Problemen führen, die sich im Auftreten von Fließanomalien bemerkbar machen. Hierdurch kann es zu einer Qualitätsminderung eines Produktes kommen.

Viskoelastische Tensidformulierungen sind nicht nur aus dem Blickwinkel der Anwendungstechnik von großem Interesse, sondern auch als einfache reale Modellsysteme zur Beschreibung theoretischer Modelle wichtig.

So beschreibt das Maxwell-Modell den linear-viskoelastischen Bereich der viskoelastischen Tensidformulierung. Die nicht-linearen viskoelastischen Eigenschaften viskoelastischer Systeme werden hingegen mit dem Giesekus-Modell beschrieben. Bei diesem Modell wird eine durchschnittliche Anisotropie für ein Ensemble von Molekülen eingeführt. Die experimentellen Ergebnisse werden dabei an bekannten semiempirischen Verknüpfungen von linearen und nicht-linearen Eigenschaften wie der Cox-Merz-, Yamamoto-, Laun- und Gleißle-Relation überprüft, und anschließend mit den Voraussagen des Giesekus-Modells verglichen.

Viskoelastische Tensidformulierungen lassen sich demnach durch bestehende Modelle direkt beschreiben. [12-16]. Sie zeigen ein zu den Modellen identisches Verhalten in experimentellen Untersuchungen auf. Damit lassen sich die theoretischen Modelle direkt experimentell überprüfen.

1.1 Problemstellung

In vorangegangenen Untersuchungen wurde unter anderem der Einfluss der Alkyl-Kettenlänge bei Tensiden vom Typ Alkylaminoxid auf die Viskosität untersucht. Dabei erwies sich das Myristyldimethylaminoxid am zweckmäßigsten für weitere Experimente [17, 18].

Das Aggregationsverhalten von Alkylaminoxiden wird ganz entscheidend durch das jeweils verwendete Gegenion und die eingesetzte Tensidkonzentration bestimmt [17-24].

Veränderungen im Kopfgruppenbereich dieser Tenside haben dabei einen wichtigen Einfluss auf das Aggregationsverhalten [25-27].

Deshalb eröffnet sich gerade durch die Untersuchung verschiedener Myristyldimethylaminoxid-Gegenionsysteme eine besonders gute Möglichkeit, den Einfluss von Gegenionen auf das Aggregationsverhalten verdünnter Tensidsysteme zu untersuchen.

Als Untersuchungsmethode für solche verdünnte viskoelastische mizellare Systeme bietet sich die Rheologie und die Transmissions-Elektronenmikroskopie an.

Den ersten Schwerpunkt der Arbeit bildet der Vergleich von elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den rheologischen Untersuchungen, um Informationen über die vorliegenden Tensidstrukturen zu erhalten.

Die viskoelastischen Tensidformulierungen eignen sich aufgrund ihrer modellartigen Fließeigenschaften sehr gut als einfache Modellsysteme für rheologische Untersuchungen.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen mit Hilfe rheologischer Messmethoden neue Informationen über viskoelastische Tensidformulierungen gesammelt werden, um dann auf der Basis geeigneter Modellvorstellungen Aussagen zur Struktur dieser Systeme machen zu können.

Das lineare und nicht-lineare rheologische Verhalten der viskoelastischen Tensidsysteme soll dabei durch das Maxwell-Modell im linearen und durch das Giesekus-Modell im nicht-linearen Bereich beschrieben werden.

Dazu werden detaillierte rheologische Untersuchungen der komplexen Eigenschaften der Tensidsysteme durchgeführt.

Der Vergleich der experimentellen Daten der viskoelastischen Tensidformulierungen mit dem Maxwell- und Giesekus-Modell bildet den Schwerpunkt der Arbeit.

Zur Überprüfung des Maxwell- und Giesekus-Modells müssen zunächst durch Vorversuche geeignete viskoelastische Tensidformulierungen gefunden werden.

Die Auswahlkriterien werden zum einen durch die messtechnischen Möglichkeiten der Rheometrics RFS II festgelegt und zum anderen durch das Verhalten der Tensidformulierungen selbst beeinflusst.

Die Messungen wurden an dem auf Myristyldimethylaminoxid basierenden Tensidsystem durchgeführt, das sich als Modellsubstanz für viskoelastische Tensidformulierungen besonders gut eignet.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Tenside [28-31]

Tenside bestehen aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil. Diese „grenzflächenaktiven“ Substanzen können je nach Ladung der hydrophilen Gruppe anionisch, kationisch, amphoter oder nichtionisch aufgebaut sein [29]. Die verschiedenen Tensidgruppen sind mit Beispielen in Tabelle 1 aufgeführt.





Die bei den kationischen und anionischen Tensiden an den hydrophoben Teil gebundene Gruppe wird als Tensidion bezeichnet.

Bei den amphoteren (zwitterionischen) Tensiden sind Anion und Kation durch eine kovalente Bindung verknüpft, so dass sie nicht in zwei Ionen auseinander dissoziieren können. Dabei müssen die Ionen nicht unmittelbar gebunden sein, sondern können auch durch sogenannte Spacergruppen mehr oder weniger weit voneinander entfernt sein. Diese Tenside sind nach außen hin elektrisch neutral und können je nach Zugabe eines Kations oder Anions zu ionischen Tensiden werden.

Nichtionische Tenside weisen grenzflächenaktive Eigenschaften auf, ohne dabei in wässrigen Medien Ionen zu bilden, wie dies für Anion- und Kationtenside typisch ist.

Damit sie dennoch wasserlöslich sind, muss die hydrophile Gruppe genügend polar sein. Als hydrophile Gruppe dienen in der Regel Polyether-Ketten.

Tabelle 1: Verschiedene Tensidgruppen

Gruppe	Modell		Beispiel
	hydrophob	hydrophil	
Anionisch			Phosphat $\text{R-O-PO}_3^{2-} 2\text{X}^+$ (R=hydrophobe Gruppe, X^+ = Gegenion)
Kationisch			Ammoniumsalze $\text{R-NH}_3^+ \text{X}^-$, $\text{R}_2\text{-NH}_2^+ \text{X}^-$, $\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$ (R=hydrophobe Gruppe, X^- =Gegenion).
Amphoter			Betaine $\text{R}_3\text{-N}^+ \text{-(CH}_2)_n \text{-CO}_2^-$
Nichtionisch			Aminoxide $\text{R}_3\text{N}^+ \text{-O}^-$

Eine Übergangsstellung zwischen den nichtionischen und amphoteren Tensiden nehmen die Aminoxide ein.

2.1.1 Aminoxide

Der Begriff Aminoxide ist eine Sammelbezeichnung für eine Gruppe nichtionischer Tenside deren allgemeine Formel in Abbildung 1 dargestellt ist.

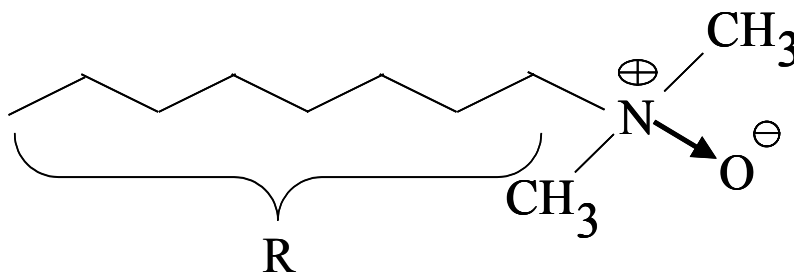


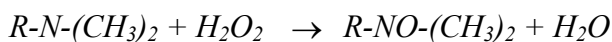
Abbildung 1: Allgemeine Formel der Aminoxidtenside

Der Rest R steht dabei gewöhnlich für einen aliphatischen oder auch cyclischen tertiären Alkyl- oder Amidoalkylrest.

Die Lösung des Aminoxids ist schwach basisch, was auf die Basizität des Sauerstoffatoms zurückzuführen ist.

Aminoxide eignen sich für neutrale Formulierungen ebenso wie für die Herstellung hochalkalischer oder stark saurer Produkte. Selbst in hypochlorithaltigen Formulierungen sind Aminoxide noch stabil.

Oberflächenaktiven Aminoxide werden durch Oxidation von Fettaminen oder Amidoaminen mit Wasserstoffperoxid erhalten:



Aminoxide finden wegen Ihrer guten Hautverträglichkeit und ihrer schaumstabilisierenden Eigenschaften in begrenzten Umfang Anwendung in Haarshampoos und Schaumbädern.

Der größte Anwendungsbereich für Aminoxide liegt bei Schaumreinigern und Spülmitteln. Hier wirken sie als Schäumer und Schaumstabilisatoren in Gegenwart von Schmutz und unterstützen durch ihre eigene Waschkraft das Fettlösevermögen [32].

Die Eigenschaften der Aminoxide können gezielt durch Zugabe unterschiedlicher Additive wie z.B. Säure, Salz, Tensid beeinflusst werden.

Für die unterschiedlichen Effekte und Viskositäten sind jedoch in erster Linie der Protonierungsgrad und der Einfluss des Anions verantwortlich. Die Kopfgruppe des Aminoxids wird durch die Säure protoniert und bewirkt damit eine Aufladung des Aminoxids.

Durch Protonierung ändert sich die Größe der Kopfgruppe und der hydrodynamische Radius wird kleiner. Der Krümmungsradius der Aminoxidmizelle ändert sich und bewirkt, dass aus anfänglich kugelförmigen Mizellen stäbchen- oder wurmförmige Aggregate werden. Diese verhalten sich wie dynamische Polymere und bewirken durch Verschlaufung einen Viskositätsanstieg. Die von den Kopfgruppen und den jeweiligen Anionen ausgebildete Ladungsschicht scheint je nach Art des Anions verschieden stabil zu sein.

Somit ändert sich die Dynamik der Mizellen und damit die Makrostruktur der Lösung.

Bei den Untersuchungen wurde folgendes Aminoxid eingesetzt:

Aminoxid MO	$R = C_{14}$	95%
	$R = C_{12} + C_{16}$	5%

Eine wässrige Myristyldimethylaminoxid-Lösung zeigte bei Kryo-Elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Abb.2) die Existenz von Stäbchenmizellen. Aufnahmen solcher Netzwerke aus Stäbchenmizellen wurden von Talmon et. al. [33, 34] publiziert.

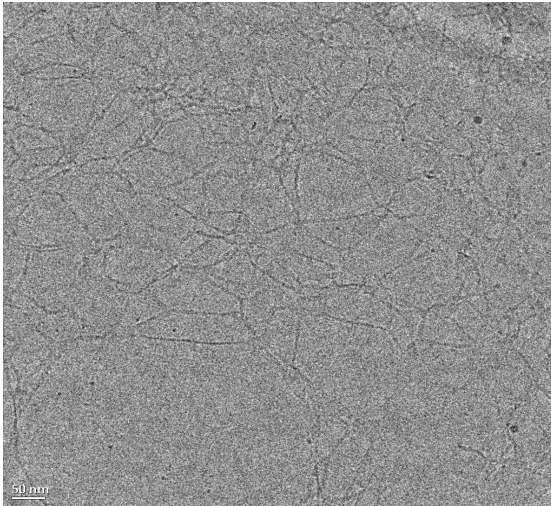


Abbildung 2: Kryo-Elektronenmikroskopische Aufnahme von stäbchenförmigen Mizellen einer wässrigen Lösung von Myristyldimethylaminoxid, Prof. Y. Talmon, Technion-University, Inst. of Chem Eng., Haifa (Israel).

In der Literatur wurden schon zahlreiche Ergebnisse zu Untersuchungen an verschiedenen Aminoxidsystemen publiziert [35-37].

In einer Vielzahl von Veröffentlichungen wurden unter anderem die Wechselwirkungen von Dodecyldimethylaminoxid [19, 22, 25] und Alkyldimethylaminoxid [20, 26] mit verschiedenen Säuren und Elektrolyten untersucht.

Die Struktur der Tensidmoleküle steht in einem engen Zusammenhang mit den phänomenologischen Eigenschaften der Lösung.

2.1.2 Eigenschaften und Aggregationsverhalten tensidhaltiger Lösungen

Tensidmoleküle bilden in der Lösung beim Überschreiten der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) durch reversible Aggregation größere Molekülverbände, die Mizellen genannt werden. Solche Mizellen können dabei die Gestalt von Kugeln, Stäbchen oder Scheibchen bzw. Doppellamellen besitzen (Abb.3) [38].

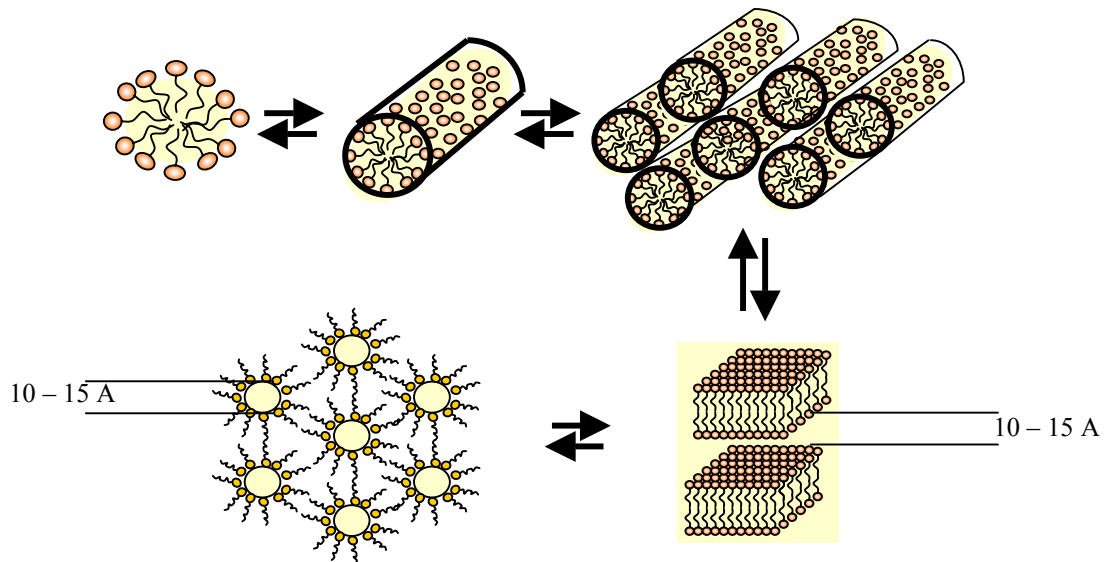


Abbildung 3: Vereinfachtes Schema zur Veranschaulichung der Aggregationsformen in Tensidformulierungen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und /oder der Temperatur: (von oben rechts nach unten links): Kugelmizelle, Stäbchenmizelle, normalhexagonale Phase, lamellare Phase und invershexagonale Phase.

Aus kinetischen Untersuchungen ist bekannt, dass eine Mizelle ständig Monomere mit der Lösung austauscht. Das Aggregat steht immer im thermodynamischen Gleichgewicht mit monomeren Tensidmolekülen. In der mizellaren Lösung finden dabei zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse statt (Abb.4). Dabei werden immerzu Mizellen ab- und an anderen Orten neu aufgebaut.

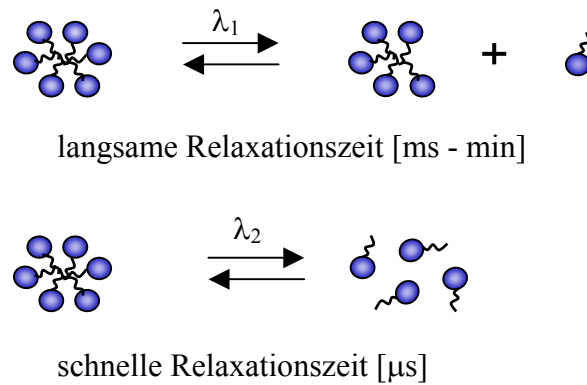


Abbildung 4: Relaxationsprozesse in der mizellaren Lösung

Der Vorgang betrifft einen schnellen Relaxationsprozess mit der Relaxationszeit λ_1 (im μ s Bereich), welche verbunden ist mit dem Austausch von Monomeren zwischen Mizelle und der umgebenden Phase. Dieser Prozess berücksichtigt die Kollision zwischen den Tensid-Monomeren und der Mizelle ($\lambda_1 \sim 10^{-6} - 10^{-3}$ s).

Die zweite Relaxationszeit λ_2 (im Bereich von ms bis 1000 s) beinhaltet die Bildung der Mizelle und den Zerstörungsprozess [39] (mittlere Lebenszeit der Mizelle).

Unterhalb der cmc siedeln sich Tensidmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche an und setzen die Oberflächenspannung herab. Oberhalb der cmc tritt jedes zusätzliche Tensidmolekül bevorzugt in eine Mizelle und nicht in den Grenzfilm ein [40].

Die Ursache dieser Selbstorganisation ist die hydrophobe Wechselwirkung. Die Moleküle sind bestrebt, die energetisch ungünstige Grenzfläche zwischen dem hydrophoben Kohlenwasserstoffanteil und dem Wasser soweit wie möglich abzubauen.

Dies führt zur Adsorption der Tenside an den Phasengrenzflächen der Lösung, aber auch zur Bildung von Mizellen. Die hydrophilen Gruppen an der Mizellenoberfläche stehen im Kontakt mit Wasser und ergeben die Löslichkeit des Aggregats. Die hydrophoben Reste befinden sich dagegen im Mizelleninneren, wo sie vom Kontakt mit Wasser weitgehend abgeschirmt sind. Diese Mizellen können von unterschiedlicher Größe und Gestalt sein und dadurch insbesondere deren Fließverhalten beeinflussen.

Ein faszinierender Aspekt der Tensidsysteme ist die Tatsache, dass geringfügige Veränderungen am System im mikroskopischen Bereich zu drastischen Veränderungen in den makroskopischen Eigenschaften führen können.

Bei ionischen Tensiden ist das Aggregationsverhalten von dem entsprechenden Gegenion abhängig. Die Wechselwirkung zwischen Amphiphil und Gegenion führt zu einer Abschirmung der polaren Kopfgruppenwechselwirkung benachbarter Amphiphile. So kann der Übergang von Kugel zu Stäbchen und scheibchenförmigen Mizellen erfolgen. Erst eine Überlappung der einzelnen wurmartigen Mizellen bildet ein Netzwerk (Abb.5), welches viskoelastische Eigenschaften besitzt [13].

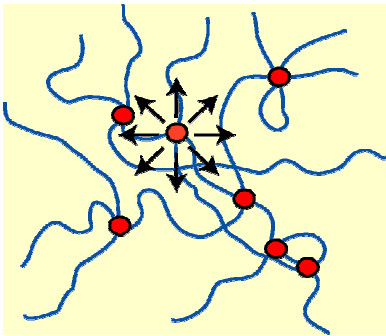


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Netzwerkgerüsts mit physikalischen Vernetzungspunkten.

Die durch die Wechselwirkungen hervorgerufenen viskosen und elastischen Eigenschaften können durch rheologische Untersuchungen beschrieben werden.

Die rheologischen Eigenschaften von Tensidsystemen sind eine Funktion von den strukturellen Anordnungen der Partikel und den unterschiedlichen Wechselwirkungen, die in der Lösung vorliegen.

Hoffmann et al. [41, 42], Kadoma et al. [43], Berret [44], Won et al. [45] und Kim and Yang [46] haben nachgewiesen, dass die Zugabe von kleinen Salzkonzentrationen zu einer wässrigen Lösung eines kationischen Tensids elektrostatische Wechselwirkungen hervorruft und somit das Mizellwachstum erhöht.

Die Wechselwirkungen zwischen Tensid und verschiedenen Elektrolyten wurde in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen untersucht [2, 47-49].

Das besondere Interesse gilt vor allem den Eigenschaften von Tensidsystemen die aus stäbchenförmigen Mizellen bestehen. Meist besitzen sie ein sehr kompliziertes rheologisches Verhalten. Stäbchen stellen einen größeren Widerstand gegen die Strömung dar als Kugeln [50] und diese Lösungen werden strukturviskos und elastisch, was diese Tensidformulierungen für technische Anwendungen interessant macht. Diese Effekte sind

aber meist sehr klein; normalerweise kann man auch solche Stäbchenlösungen als niederviskose, Newton'sche Flüssigkeiten betrachten, zumindest bei niedrigen Schergeschwindigkeiten. Die Strukturviskosität und die Elastizität kommen dadurch zustande, dass die Stäbchen durch die Strömung orientiert werden, wobei die Orientierung mit wachsendem Schergradienten zunimmt. In diesem orientierten Zustand besitzen sie aber einen kleineren Strömungswiderstand. Nach Abstopfung der Scherung geht die Orientierung ebenfalls durch die Brown'sche Bewegung wieder verloren, wobei sich die Rückkehr zur statistischen Orientierung mit einer für die Stäbchendimensionen charakteristischen Zeitkonstante einstellt. Für Lösungen mit nicht wechselwirkenden und nicht überlappenden Stäbchen sind deswegen die Abweichungen vom Newtonschen Verhalten sowie die Viskositätszunahme relativ klein. Dies ändert sich sofort bei Einsetzen der Überlappung. Es erfolgt ein drastischer Viskositätsanstieg und die Lösungen zeigen ein sehr kompliziertes rheologisches Verhalten. Je nach den äußeren Bedingungen beobachtet man starke Strukturviskosität bereits bei kleinen Schergeschwindigkeiten, Rheopexie (Strukturaufbau) oder auch Thixotropie (Strukturabbau). Manche Lösungen werden zudem auch mehr oder weniger stark viskoelastisch. Diese Effekte werden dabei noch durch die starken Wechselwirkungen verstärkt. Unter solchen Bedingungen kann das Messergebnis von den Messbedingungen und der Vorbehandlung der Lösungen abhängen. Das bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen den Mizellen nicht verändert werden kann, ohne dass die Aggregate selbst dadurch beeinflusst werden. Aus diesem Grund lassen sich die Dimensionen der Mizellen aus Viskositätsdaten nicht exakt bestimmen, sondern nur größenordnungsmäßig abschätzen. Eine Formel zur Ermittlung der Stäbchenlänge aus Viskositätsdaten wurde von Doi und Edwards [51] vorgeschlagen:

$$\eta_0 \simeq \eta_{LM} (1 + \hat{c} L^3) \quad (1)$$

L = Stäbchenlänge

\hat{c} = Stäbchenkonzentration (Anzahl der Stäbchen/cm³ Lösung)

η_{LM} = Viskosität des Lösungsmittels

η_0 = Nullviskosität

Diese Gleichung gilt nur im Konzentrationsbereich $\hat{c} \leq 1/L^3$. Unter diesen Bedingungen ist der interpartikuläre Abstand so groß, dass sich die Stäbchen in ihrer Rotationsbewegung

nicht gegenseitig beeinflussen. Gemäß der Gleichung 1 ist der Viskositätsbeitrag der Stäbchen, verglichen mit der Viskosität des Lösungsmittels klein. Die Gleichung 1 enthält zwei unbekannte Größen: die Stäbchenkonzentration \hat{c} und die Stäbchenlänge L . Die Stäbchenkonzentration lässt sich durch die folgende Gleichung ermitteln [52]:

$$c_M = \frac{\hat{c} \pi r_M^2 L \rho_M}{M} \quad (2)$$

c_M = Tensidkonzentration der Mizellform

$$c_M = c - c_{cmc}$$

M = Molekulargewicht

ρ_M = Mizelldichte

r_M = Mizellradius

Durch Einsetzen der Gleichung 2 in Gleichung 1 erhält sich:

$$\eta_0 \approx \eta_{LM} \left(1 + \frac{c_M M L^2}{\pi r_M^2 \rho_M} \right) \quad (3)$$

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich die Stäbchenlänge im hochverdünnten Konzentrationsbereich ermitteln.

Im verdünnten Konzentrationsbereich, für den Fall das:

$$1/L^3 \ll \hat{c} \ll 1/dL \quad (4)$$

d = Stäbchendurchmesser

wurde ebenfalls von Doi und Edwards [51] ein einfaches Modell entwickelt um den Viskositätsbeitrag von Stäbchen bei höheren Partikeldichten zu bestimmen. Die Bedingung $\hat{c} \gg 1/L^3$ bedeutet, dass die Partikeldichte so groß ist, dass sich die Teilchen in ihren Rotationsbewegungen gegenseitig behindern. Die Relation $\hat{c} \ll 1/dL$ besagt, dass Kontakte oder Kollisionen zwischen den Partikeln nur selten vorkommen. Das bedeutet,

dass die Teilchen sich gegenseitig in ihrer Bewegung behindern und die Translation der Stäbchen findet nur entlang der Symmetrieachse statt. Die Rotation erfolgt nur sehr langsam und ist mit der Translation gekoppelt.

Die Lösung der Bewegungsgleichung des starren Stäbchens ergibt für die Nullviskosität η_0 :

$$\eta_0 = \frac{\hat{c}kT}{10D_r} \quad (5)$$

k = Boltzmannkonstante ($1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

D_r = Rotationsdiffusionskonstante

T = Temperatur

Für die Rotationsdiffusionskonstante erhält man Doi und Edwards die folgende Beziehung:

$$D_r = \frac{1}{\hat{c}^2 \cdot L^9} \cdot \frac{kT \ln(L/d)}{3\pi\eta_{LM}} \quad (6)$$

nach Einsetzen der Gleichung 6 in Gleichung 5 erhält man:

$$\frac{\eta_0}{\eta_{LM}} \simeq \frac{3\pi}{10} \cdot \left(\frac{c_M M}{\rho_M \pi r_M} \right)^3 \cdot \frac{L^6}{\ln(L/d)} \quad (7)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich die Stäbchenlänge auch in verdünnten Lösungen aus Viskositätsdaten abschätzen.

Tensidsysteme aus stäbchenförmigen Mizellen sind wegen ihrer besonderen Eigenschaften für technische Anwendungen von Interesse [53-55]. Das größten Einsatzgebiet dieser Tenside findet sich in Form von Reinigungsmitteln wieder. Dazu gehören Reinigungssysteme, die aufgrund Ihrer Eigenschaften und hohen Viskoelastizität als Gelreiniger bezeichnet werden.

2.1.3 Gelreiniger

Die Entwicklung des Gel-Reinigungsverfahrens konzentriert sich auf die Leistungssteigerung von Reinigungsmittel durch Erhöhung der Haftung des Gels auf vertikalen Oberflächen.

Die Kontaktzeit wird bei dem Gelsystem im Vergleich zum Schaumreiniger um ca. den Faktor 20 erhöht. Somit ist der Gelreiniger eine wirtschaftliche und leistungsfähige Alternative zu Schaumreinigern klassischer Art.

Die hohe Viskosität vermittelt den Eindruck von hohem Wirkstoffgehalt, was hohe Reinigungsleistung und Qualität suggeriert [56].

Der saure Gelreiniger wird durch Verschäumen des niederviskosen Reinigerkonzentrats mit Wasser hergestellt. Durch die Bildung eines kohärenten Films auf Oberflächen haben Gelreiniger eine besonders hohe Reinigungsleistung [57].

Ein wichtiger Parameter bei Gelreinigern, ist die Scherrate $\dot{\gamma}$ die auf ein fließendes System wirkt. Das Gelsystem unterliegt beim Versprühen, Pumpen und beim Aufbringen auf vertikale Oberflächen einem Schergradienten.

Eine große Anzahl von Gelreinigungssystemen wurden während meiner Diplom- [17] und Doktorarbeit untersucht und unter anderem auch aus dem Blickwinkel der anwendungstechnischen Eigenschaften betrachtet.

Um Informationen unter Verarbeitungsbedingungen über saure Gelreiniger zu erhalten, wurden schergeschwindigkeitsgesteuerte Messungen für eine Vielzahl von Tensidsystemen durchgeführt.

In Abbildung 6 ist die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate für ein solches saures Gelreinigungssystem dargestellt.

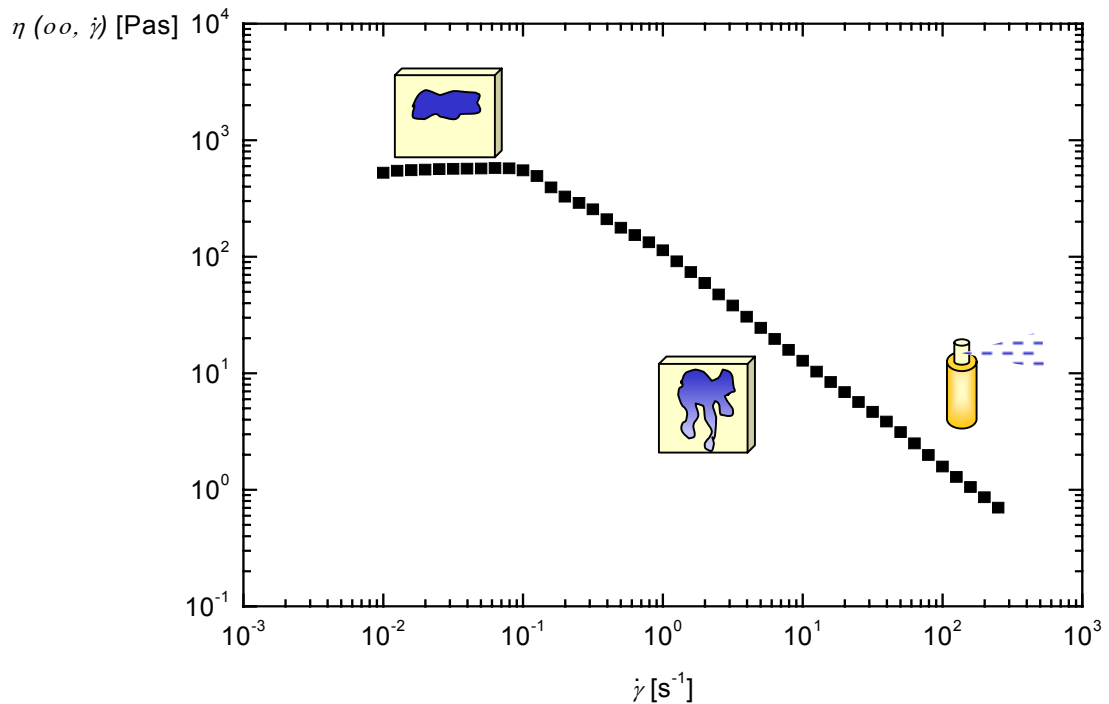


Abbildung 6: Abhängigkeit der stationären Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ [Pas] von der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] einer Tensidformulierung bei 20 °C.

Zu erkennen sind scherverdünnende Eigenschaften der Gebrauchslösung, was in der Praxis eine gute Handhabung beim Versprühen bedeutet.

Die hohe Ruheviskosität η_0 bei sehr niedrigen Scherraten $\dot{\gamma}$ bewirkt ein langsames Herunterlaufen von vertikalen Oberflächen.

Das System soll allerdings nicht statisch sein, wie es bei typischen Gelreinigern der Fall ist, sondern eine gewisse Eigendynamik entwickeln. Der Reinigungsfilm verliert durch die Eigendynamik beim Abspülen durch Veränderung seiner Konsistenz automatisch seine Haftfähigkeit und läuft schnell und geschlossen ab [58, 59].

Weitere Untersuchungen zu derartigen Systemen sind in den Kapiteln Ergebnisse und Diskussion zu finden. Eine wichtige Methode zur Charakterisierung der Systeme ist dabei die Rheologie, die in diesem Abschnitt schon kurz angesprochen worden ist und im nachstehenden Kapitel vorgestellt wird.

2.2. Rheologie [60-63]

Die Rheologie, als Teilgebiet der Mechanik, ist die Lehre vom Fließ- und Deformationsverhalten der Stoffe, insbesondere unter Bedingungen, bei denen das Hooke'sche Gesetz der Elastizität, und die Gesetzmäßigkeiten idealviskosen Fließens von Newton'schen Flüssigkeiten nicht mehr erfüllt werden. Man beobachtet dazu das Auftreten oder die Änderung der Viskosität unter der Einwirkung von Druck-, Zug-, Schub- und Scherspannungen.

Die komplexen rheologischen Eigenschaften der Stoffe werden durch stoffspezifische Änderungen ihres inneren Strukturzustandes als Folge der mechanischen Beanspruchung hervorgerufen.

Wird auf einen Festkörper oder eine Flüssigkeit eine Kraft ausgeübt, so ist zwischen der elastischen reversiblen Deformation und der irreversiblen Fließdeformation zu unterscheiden

Eine wichtige Aufgabe der Rheologie liegt in der Beschreibung der Fließeigenschaften und in der Erklärung der auftretenden Phänomene mit Hilfe von theoretischen Modellen. Ziel der Untersuchungen ist es, möglichst viele Informationen über die Struktur der Substanzen zu sammeln.

Das rheologische Verhalten von Tensidformulierungen wird neben den rheologischen Eigenschaften der Matrixflüssigkeit insbesondere durch die Wechselwirkung der Mizellaggregate beeinflusst. In verdünnten Tensidformulierungen, bis in den Konzentrationsbereich der cmc überwiegen die rheologischen Eigenschaften der Matrixflüssigkeit.

2.2.1 Scherrheologische Grundgrößen

Das einfachste Modell zur Veranschaulichung der rheologischen Größen ist das Zwei-Platten-Modell (Abb.7).

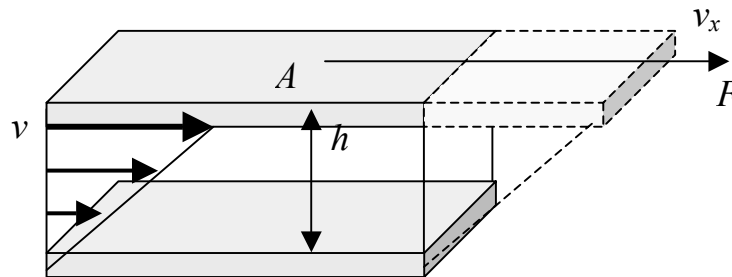


Abbildung 7: Geschwindigkeitsverteilung im Scherspalt (Zwei-Platten-Modell).

Die obere Platte mit einer Fläche A [m²] wird durch eine Kraft F [N] mit einer Geschwindigkeit v [m/s] bewegt. Die untere Platte verharrt im Ruhezustand. Der Abstand zwischen den Platten, an denen die Substanz haftet, beträgt h [m].

Durch Anlegen der Schubspannung wird eine laminare Scherströmung zwischen den beiden Platten erzeugt, was zu einer Verschiebung dünnster Flüssigkeitsteilchen führt.

Für rheologische Untersuchungen ist diese laminare Strömung von grundsätzlicher Bedeutung, da turbulente Strömungen den Strömungswiderstand erhöhen und falsche rheologische Eigenschaften vortäuschen.

Die Schergeschwindigkeit ist folgendermaßen definiert:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dh} \quad (8)$$

mit

dv_x Geschwindigkeitsdifferential zwischen den benachbarten Geschwindigkeitsschichten

dh differentielle Dicke der Strömungsschichten

Sowohl die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ als auch die Geschwindigkeit v_x bezeichnen die Bewegungsgeschwindigkeit des strömenden Fluids.

Der Vorteil der Scherrate besteht darin, dass sie im gesamten Scherspalt konstant und unabhängig von der Position der strömenden Schicht ist.

2.2.2 Oszillationsmessungen

Bei Rotationsmessungen wird auf die Testsubstanz eine Bewegung aufgebracht, die zu einem Fließvorgang führt. Durch diese mechanische Beanspruchung werden schwache Wechselwirkungen in der Substanz zerstört.

Zur Veranschaulichung wird ein Volumenelement der zu untersuchenden Substanz betrachtet. Der Messkörper dreht nicht mehr kontinuierlich in eine Richtung, sondern weicht mit einem kleinen Auslenkwinkel in einer sinusartigen Zeitfunktion abwechselnd nach links und rechts von seiner Ruheposition ab (Abb.8). Durch die oszillierend angelegte Schubspannung τ (bzw. Deformation) erfährt das Volumenelement die Deformation γ (bzw. Schubspannung).

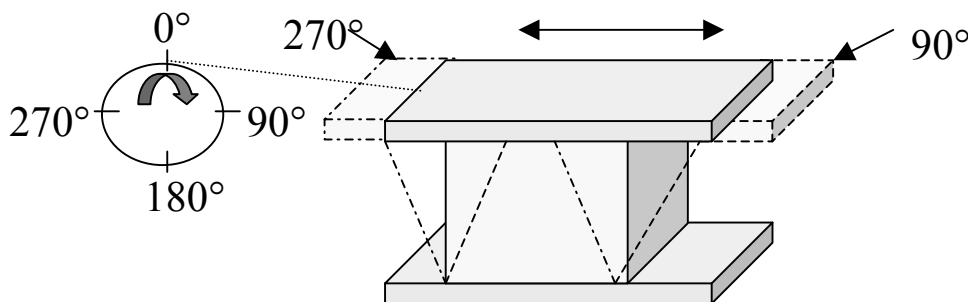


Abbildung 8: Bei der Oszillationsmessung belastetes Volumenelement.

2.2.3 Schubspannungstensor und Deformationstensor [64, 65]

Betrachtet wird ein Volumenelement dV Abbildung 9b, dessen begrenzenden Flächen durch ihre Normalenvektoren gekennzeichnet sind. Auf die Fläche $dy dz$ wird vom benachbarten Volumenelement eine Oberflächenkraft dF ausgeübt.

Der Schubspannungsvektor $\vec{\tau}$ ist dann definiert durch:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{F}}{d\vec{V}} \quad (9)$$

Bei ruhenden und reibungsfreien Flüssigkeiten treten keine Schubspannungen auf, d.h. dass die Oberflächenkräfte $d\vec{F}$ dort stets senkrecht auf dem Flächenelement stehen, an dem sie angreifen.

Der Spannungsvektor $\vec{\tau}$ an einem beliebigen Ort \vec{x} zur Zeit t hängt bereits in den einfachsten Fällen nicht nur von \vec{x} und t ab, sondern auch von dem Normalvektor des Flächenelements \vec{n} . Des weiteren wird angenommen, dass $\vec{\tau}$ auch für reibungsbehaftete Strömungen nur von \vec{x} , t und \vec{n} abhängt.

Da die allgemeinste homogene und lineare Verknüpfung zweier Vektoren ein Tensor ist, bedeutet das, dass $\vec{\tau}$ und \vec{n} über einen Tensor verknüpft sind:

$$\vec{\tau}(\vec{x}, t, \vec{n}) = \vec{n} \cdot \bar{\pi}(\vec{x}, t) \quad (10)$$

$\bar{\pi}$ = totaler Schubspannungstensor

Wenn man sich auf das betrachtete Volumenelement in Abbildung 9b bezieht, dann ist jede Koordinate des Spannungsvektors $\vec{\tau}$ auf einem Flächenelement mit dem Normalenvektor des Flächenelements \vec{n} eine lineare Kombination der drei Koordinaten dieses Normalenvektors. Durch Vergleich mit Gl.10 ergibt sich der totale Schubspannungstensor $\bar{\pi}$ zu:

$$\bar{\pi}(\vec{x}, t) = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Die erste Zeile der Koordinatenmatrix 11 wird aus den Koordinaten des Schubspannungsvektors auf ein Flächenelement senkrecht zur x-Achse gebildet, die zweite Zeile aus den Koordinaten des Schubspannungsvektors auf ein Flächenelement senkrecht zur y-Achse und die dritte Zeile aus den Koordinaten des Schubspannungsvektors auf ein Flächenelement senkrecht zur z-Achse.

Der hydrostatische Druck p einer Flüssigkeit erzeugt im Ruhezustand im Schubspannungstensor $\bar{\pi}$ die Normalkraftkomponenten τ_{xx}, τ_{yy} und τ_{zz} mit $\tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_{zz} = -p$.

Die tensorielle Darstellung für den hydrostatischen Druck p lautet:

$$p = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix} \quad (12)$$

Mit der Einführung des zur Scherung korrelierten Schubspannungstensors $\bar{\tau}$

$$\bar{\tau} = \begin{bmatrix} \tau_{xx} + p & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} + p & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} + p \end{bmatrix} \quad (13)$$

lässt sich der totale Schubspannungstensor $\bar{\pi}$ in einen materialabhängigen und einen belastungsabhängigen Teil zerlegen:

$$\bar{\pi} = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_{xx} + p & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} + p & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} + p \end{bmatrix} \quad (14)$$

Mit der Formulierung des Schubspannungstensors $\bar{\tau}$ Gl.13, lassen sich die beobachteten linearen und nicht-linearen Fließeigenschaften durch rheologische Zustandsgleichungen beschreiben [66, 67].

Der Deformationstensor $\bar{\gamma}$ ist durch folgende Koordinatenmatrix gegeben:

$$\bar{\gamma} = \begin{bmatrix} \gamma_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \gamma_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \gamma_{zz} \end{bmatrix}$$



In der Abbildung 9a/b sind die räumlichen Darstellungen des Deformationstensors $\bar{\gamma}$ und des totalen Schubspannungstensor $\bar{\pi}$, sowie deren einzelnen Tensorkomponenten gezeigt.

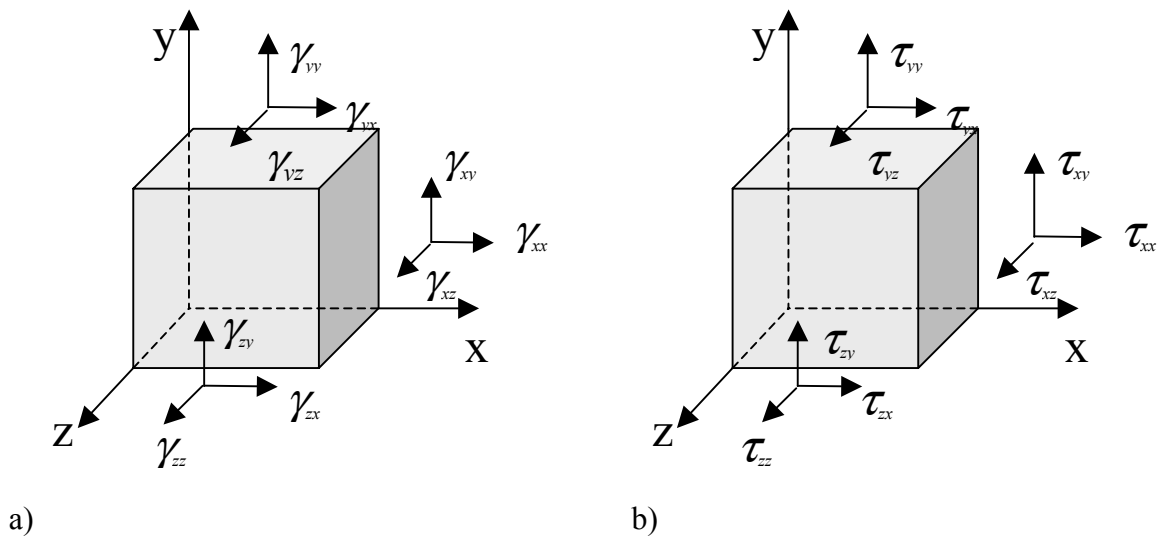


Abbildung 9: Deformationstensor (9a) und Schubspannungstensor (9b) im Ruhezustand.

Bei den Tensorkomponenten kennzeichnet der linke Index die Fläche, an der die Kraft angreift, der rechte dagegen deren Komponente selbst.

Die Komponenten mit zwei gleichen Indizes werden als Normalspannungskomponenten, diejenigen mit zwei ungleichen Indizes als Tangential- oder Scherspannungskomponenten bezeichnet.

Die Normalspannung wird im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert.

2.2.4 Normalspannungen [31, 64, 68]

Normalspannungen entsprechen Längenänderungen die, auf die Ausgangslänge bezogen, als Dehnung bezeichnet werden. Wenn viskoelastische Substanzen bewegt bzw. deformiert werden, treten nicht nur eindimensionale Kräfte bzw. Spannungen in Deformationsrichtung auf. Man findet dann stets einen dreidimensionalen Deformationszustand vor, der mit einem (3 x 3) – Tensor beschrieben werden kann. Dieser Tensor beinhaltet die drei Normalspannungen τ_{xx} , τ_{yy} und τ_{zz} .

Bei viskoelastischen Substanzen weist die τ_{xx} -Komponente den größten Betrag der drei Normalspannungen auf. Die anderen Tensorspannungen sind Schubspannungen. Sie

reduzieren sich bei der Scherströmung einer Flüssigkeit, bei der viskoses Verhalten dominiert, auf die τ_{yx} -Komponente, so dass die anderen τ -Werte vernachlässigt werden können. Es gilt $\tau_{yx} = \tau_{xy}$.

Die Schubspannung $\tau_{yx} = \tau$ wirkt in x-Richtung auf eine Fläche, die parallel zu den Platten des Zwei-Platten-Modells ausgerichtet ist (Abb.10).

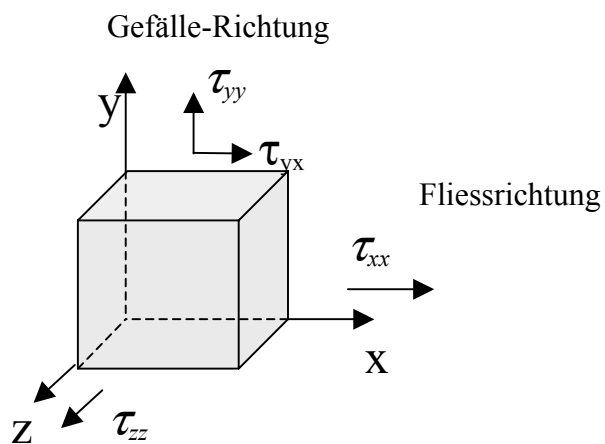


Abbildung 10: Spannungszustände in einer viskoelastischen Flüssigkeit bei stationärer Scherströmung

Da die Normalspannungen einen höhenabhängigen Druckanteil enthalten, bildet man Normalspannungsdifferenzen. Das Ergebnis hängt dann nicht mehr vom Umgebungsdruck ab.

Man unterscheidet die erste Normalspannungsdifferenz N_1 (Differenz der Normalspannungen in Fließrichtung und in Richtung des Geschwindigkeitsgefälles) und die zweite Normalspannungsdifferenz N_2 (Differenz der Normalspannungen in Richtung des Geschwindigkeitsgefälles und in indifferenter Richtung).

Die erste Normalspannungsdifferenz N_1 ist positiv, da die Flüssigkeitselemente durch die Strömung in Strömungsrichtung in die Länge gezogen und durch die zu erfüllenden Randbedingungen senkrecht stehende Kraft zusammengedrückt werden.

2.3. Viskoelastizität

Nur wenige Flüssigkeiten von technischer oder praktischer Bedeutung verhalten sich annähernd wie ideale Flüssigkeiten. Die meisten Flüssigkeiten zeigen ein rheologisches Verhalten, mit dem sie in einen Bereich zwischen ideale Flüssigkeit und Festkörper eingestuft werden müssen. Sie sind in verschiedenen Maße sowohl elastisch als auch viskos und werden deshalb viskoelastisch genannt [63].

Die Elastizität ist die Eigenschaft eines Stoffes, bei dem eine Spannung eine reversible Verformung hervorruft. Die von äußeren Kräften verrichtete Arbeit wird reversibel als Formänderungsenergie gespeichert.

Die Viskosität ist eine Eigenschaft eines Stoffes, der unter Einwirkung einer Spannung anfängt zu fließen (irreversible Deformation) [61].

Die viskoelastischen Eigenschaften von Tensidformulierungen sind durch unterschiedliche Netzwerke bedingt, die verschiedene Mikrostrukturen aufweisen können.

Der elastische Anteil der viskoelastischen Flüssigkeit gehorcht dem Federmodell nach Hooke und der viskose Anteil ist mit dem Dämpfermodell nach Newton zu beschreiben [64, 68].

Gesetz von Hooke (1678)

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (16)$$

τ [Pa] = Schubspannung (=Kraft)

G [Pa] = Proportionalitätsfaktor (Stoffkonstante)

γ [%] = Deformation (Auslenkung)

Gesetz von Newton (1687)

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (17)$$

τ [Pa] = Schubspannung (Kraft)

η [Pas] = Viskosität

$\dot{\gamma}$ [1/s] = Schergeschwindigkeit

Eine viskoelastische Flüssigkeit lässt sich mit einem Modell beschreiben, bei dem Dämpfer und Feder in Reihe angeordnet sind.

Nach James C. Maxwell (1831-1879) wird diese Reihenschaltung Maxwell-Modell genannt [70].

2.3.1. Maxwell-Körper

Der Maxwell-Körper ist ein rheologisches Modell, das aus der Kombination eines Newton'schen Dämpfungsgliedes und einer Hooke'schen Feder gebildet wird. Die beiden Komponenten werden in Reihe geschaltet und dienen als einfachste Beschreibung einer viskoelastischen Flüssigkeit (Abb.11).



Abbildung 11: Maxwell-Modell

Eine auf eine viskoelastische Substanz aufgebrachte Kraft hat eine sofortige Verformung der Feder zur Folge, der Dämpfer reagiert dagegen zeitverzögert. Bei Wegnahme der Kraft stellt sich die Feder sofort zurück, während der Dämpfer noch ausgelenkt bleibt. Dieses bedeutet, dass die Substanz teilweise deformiert bleibt. Es findet also keine vollständige Rückdeformation statt.

Die Größe der Rückstellung (Feder) entspricht dem elastischen Anteil, die Größe der bleibenden Deformation (Dämpfer) dem viskosen Anteil.

Die rheologischen Eigenschaften der viskoelastischen Flüssigkeit werden in dem komplexen Relaxationsmodul zusammengefasst:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (18)$$

Hierbei beschreibt der Speichermodul $G'(\omega)$ die elastischen Eigenschaften und der Verlustmodul $G''(\omega)$ die viskosen Eigenschaften der Flüssigkeit.

Um die Tensidformulierungen auch bei hohen Frequenzen charakterisieren zu können, wird dem Maxwell-Modell die Lösungsmittelviskosität bei unendlich hohen Scherraten in der Formel für den Verlustmodul G'' hinzu addiert. Dadurch wird die Reibung mit berücksichtigt [14].

Das Verhalten einer Maxwell-Flüssigkeit unter harmonischer Oszillation kann durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (19)$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} + \eta(\dot{\gamma}, \infty) \cdot \omega \quad (20)$$

$$|\eta^*|(\omega) = \frac{\eta_0}{\sqrt{1 + \omega^2 \lambda^2}} \quad (21)$$

Hier sind ω [rad/s] die Kreisfrequenz der Oszillation, λ [s] die Strukturrelaxationszeit, G_0 [Pa] der Ruheschermodul (Plateauwert von G' [Pa] für $\omega \rightarrow \infty$), η_0 [Pas] die Nullviskosität und $\eta(\dot{\gamma}, \infty)$ [Pas] die Viskosität bei unendlich hohen Scherraten.

Für $\omega \lambda \ll 1$ erhält man aus der Gleichung für $|\eta^*| = G_0 \cdot \lambda$, d.h. die komplexe Viskosität wird identisch mit der normalen Viskosität für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Es gilt auch $\eta_0 = G_0 \cdot \lambda$.

Aus Gleichung 19 und 20 geht hervor, dass für $\omega \lambda \gg 1$ der Speichermodul G' gegen den Plateauwert G_0 geht und größer wird als der Verlustmodul G'' . Unter diesen Bedingungen verhält sich die Lösung elastisch.

Der Relaxationsmodul $G(t)$ ist im linear-viskoelastischen Bereich für das Ein-Moden-Maxwell-Modell wie folgt definiert:

$$G(t) = G_0 e^{(-t/\lambda)} \quad (22)$$

mit G_0 als Relaxationsmodul im Ruhezustand und λ als Relaxationszeit.

Nach einem Vorschlag von Janeschitz-Kriegl [71] lässt sich beim Maxwell-Element eine einfache Auswertung durchführen. Unter der Voraussetzung, dass jede relaxierende

Einheit, in diesem Fall die Mizelle, den gleichen Beitrag zum Relaxationsmodul G_0 liefert, gilt:

$$\nu = \frac{G_0}{kT} \quad (23)$$

ν = Anzahl der Teilchen/cm³

k = Boltzmann Konstante $1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

T = Temperatur

Die Gültigkeit des Maxwell-Modells konnte für eine Reihe viskoelastischer Tensidformulierungen experimentell bestätigt werden [12-14].

Allerdings können nicht alle viskoelastischen Tensidformulierungen mit Hilfe eines einfachen Maxwell-Elementes beschrieben werden, da dieses Modell die nicht-linearen Verhaltensweisen vollkommen ausschließt. Diese Verhaltensweisen bei hohen Scherraten und Deformationen beschreibt das Giesekus-Modell [14, 72-74] (Erweiterung des Maxwell-Modells im Bereich nicht-linearer Deformationen).

2.3.2 Giesekus-Modell [14, 72-74]

Das Giesekus-Modell ist eine Theorie zur Beschreibung der nicht-linearen Eigenschaften viskoelastischer Flüssigkeiten, die das Verhalten bei hohen Scherraten und Deformationen beschreibt.

Das Giesekus-Modell ist scherratenabhängig und nicht-linear in der Beschreibung des Schubspannungstensors. Die Charakterisierung von stetigen und zeitabhängigen Strömungen, sowie die korrekte Voraussage von Scherverdünnung, erster und zweiter Normalspannungsdifferenz und der Relaxationsvorgänge sind mit dem Giesekus-Modell möglich. Es dient in erster Linie der Beschreibung von elastischen Flüssigkeiten.

Das Giesekus-Modell beschreibt allerdings keine scherinduzierten Phasenübergänge und strömungsinduzierte Instabilitäten.

Im Anschluss wird zunächst die allgemeine Theorie des Giesekus-Modells behandelt und dann werden die speziellen Lösungen für die Scherraten- und Spannversuche vorgestellt.

Die Herleitung des Giesekus-Modells erfolgt dabei aus dem Oldroyd-8-Konstanten-Modell [75, 76], worauf im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll.

2.3.2.1 Allgemeine Theorie des Giesekus-Modells und der spezielle Ein-Moden-Ansatz

Im ersten Schritt wird der Schubspannungstensor $\bar{\tau}_i$, dieser ist abhängig von der Bewegung der Polymereinheiten relativ zu Ihrer Umgebung, mit einem Konfigurationstensor \bar{C}_i verknüpft. \bar{C}_i stellt den Konfigurationszustand der verschiedenen Arten von Netzwerkstrukturen der konzentrierten Lösung dar.

$$\bar{\tau}_i + \eta_{0,i} \cdot \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = 0, \quad \bar{\tau} = \sum_i \bar{\tau}_i, \quad \bar{C} = \sum_i \bar{C}_i \quad (24)$$

Dabei ist $\eta_{0,i}$ die Nullviskosität der einzelnen Moden und der erste Index der Tensorkomponente i zeigt die Normale der jeweils betrachteten Fläche an.

Die zeitliche Ableitung des Konfigurationstensors lautet wie folgt:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{D\bar{C}}{Dt} - [\bar{C} \cdot \nabla v + (\nabla v)^* \cdot \bar{C}] \quad (25)$$

∇v = Gradiententensor der Strömung

Nach ersetzen des Konfigurationstensors ergibt sich:

$$\bar{C}_i = \bar{1} + 2\bar{\gamma}_i \quad (26)$$

mit $\bar{\gamma}_i$ als Deformationstensor.

Die Zustandsgleichung erhält die folgende Form:

$$\bar{\tau}_i + 2\eta_{0,i} \frac{\partial \bar{\gamma}_i}{\partial t} = 2\eta_i \bar{\gamma}_i \quad (27)$$

$$\bar{\dot{\gamma}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \bar{1}}{\partial t} = \frac{1}{2} [\nabla v + (\nabla v)^*] \quad (28)$$

mit $\bar{\dot{\gamma}}$ als Scherratentensor.

Wenn die lineare Beziehung mit dem Hooke'schen Gesetz übereinstimmt, dann wird diese übernommen, d.h.:

$$\bar{\tau}_i = 2G_i^* \bar{\dot{\gamma}} \quad (29)$$

mit G_i^* als Relaxationsmodul, wird die Gleichung 27 zu:

$$\beta \bar{\tau}_i + \lambda_i \frac{\partial \bar{\tau}_i}{\partial t} = 2\eta_{i,0} \bar{\dot{\gamma}}, \quad \lambda_i = \frac{\eta_i}{G_i^*} \quad (30)$$

Diese Gleichung ist vom Maxwell-Typ.

In einem zweiten Schritt erfolgt eine Erweiterung der Gleichung 30 durch die skalare Mobilitätskonstante B_i , welche im bisherigen Ansatz, durch einen nicht-isotropen Mobilitätstensor \bar{B}_i , in die Viskosität η_i eingeht.

$$\bar{B}_i = \bar{\beta}_i \cdot B_i \quad (31)$$

$\bar{\beta}_i$ = relative Mobilitätstensor

Durch Substitution ergibt sich:

$$\frac{1}{2} (\bar{\beta}_i \cdot \bar{\tau}_i + \bar{\tau}_i \cdot \bar{\beta}_i) + \eta_{i,0} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = 0 \quad (32)$$

Im Gegensatz zu den verdünnten Systemen, ist die Mobilität nicht länger abhängig von der individuellen Konfiguration der Struktureinheiten, sondern von der durchschnittlichen Konfiguration, die durch die Konfigurationstensoren \bar{C}_i ausgedrückt wird.

Somit ist der Mobilitätstensor $\bar{\beta}_i$ eine Funktion aller Zustände von \bar{C}_i und daher kann die Zustandsgleichung 32, im Gegensatz zu Gleichung 24, nicht länger als ein ungekoppeltes System betrachtet werden.

Die Gleichung 32 beschreibt nur ideale Materialien und kann daher nicht ohne Einschränkungen für das Lösen von praktischen Problemen angewendet werden.

Die größte Einschränkung besteht in der Annahme einer einheitlichen Netzwerkstruktur, die durch einen einzigen Konfigurationstensor \bar{C} (Ein-Moden Modell) beschrieben werden kann. Bei reellen Proben müssen alle Zustände betrachtet werden, wenn das der Fall ist, dann ist der Mobilitätstensor $\bar{\beta}_i$ nur eine Funktion von \bar{C} . Als eine Konsequenz aus dieser Einschränkung, kann die Gleichung 32 auf folgende Zustandsgleichung reduziert werden:

$$\bar{\beta} \cdot \bar{\tau} + \eta_0 \frac{g\bar{C}}{g_t} = 0 \quad (33)$$

Diese Zustandsgleichung wurde von Giesekus bereits 1966 [77] kurz vorgestellt und 1973 näher diskutiert [78].

Die abgeleitete Zustandsgleichung von Giesekus, wird in den folgenden Abschnitten für verschiedene Fälle angewendet.

2.3.2.2 Anwendung des Ein-Moden-Modells auf eine einfache Scherströmung

Die Matrixkomponenten für den Konfigurationstensor \bar{C} und den Mobilitätstensor $\bar{\beta}$, bei der Anwendung des Ein-Moden-Ansatzes auf die einfache Scherströmung, sind identisch mit den Matrixkomponenten für den Schubspannungstensor $\bar{\tau}$:

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} C_{xx} & C_{xy} & 0 \\ C_{yx} & C_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & C_{zz} \end{bmatrix} \quad (34)$$

Einsetzen des Ausdrucks in Gleichung 25 führt zu:

$$\frac{\dot{\mathcal{C}}}{\mathcal{I}} = \begin{bmatrix} \dot{C}_{xx} - 2\dot{\gamma}C_{xy} & \dot{C}_{xy} - \dot{\gamma}C_{yy} & 0 \\ \dot{C}_{yx} - \dot{\gamma}C_{yy} & \dot{C}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{C}_{zz} \end{bmatrix} \quad (35)$$

Nach einsetzen in Gleichung 33 ergeben sich vier unabhängige Differentialgleichungen:

$$\bar{\beta}_{xx} \bar{\tau}_{xx} + \beta_{xy} \bar{\tau}_{xy} + \eta \dot{C}_{xx} - 2\eta \dot{\gamma} \bar{C}_{xy} = 0 \quad (36)$$

$$\bar{\beta}_{yx} \bar{\tau}_{yx} + \beta_{yy} \bar{\tau}_{yy} + \eta \dot{C}_{yy} = 0 \quad (37)$$

$$\bar{\beta}_{zz} \bar{\tau}_{zz} + \eta \dot{C}_{zz} = 0 \quad (38)$$

$$\bar{\beta}_{xy} \bar{\tau}_{xx} + \beta_{yy} \bar{\tau}_{xy} + \eta \dot{C}_{xy} - \eta \dot{\gamma} \bar{C}_{yy} = 0 \quad (39)$$

Von diesen vier Differentialgleichungen sind drei gekoppelt und eine (Gl. 38) ungekoppelt. Die Tatsache, dass $\bar{\beta}$ und $\bar{\tau}$ die gleichen Achsen besitzen führt zu der folgenden Gleichung:

$$\bar{\beta}_{xy} (\bar{\tau}_{xx} - \bar{\tau}_{yy}) = (\bar{\beta}_{xx} - \bar{\beta}_{yy}) \bar{\tau}_{xy} \quad (40)$$

2.3.2.3 Ein-Moden-Modell für die lineare Abhängigkeit der Schubspannung und des Mobilitätstensors von dem Konfigurationstensor

Im vorangegangenen Abschnitt wurde kurz erwähnt, dass der Schubspannungstensor $\bar{\tau}$ und der Mobilitätstensor $\bar{\beta}$ von dem Konfigurationstensor \bar{C} abhängen.

Zur genauen Beschreibung der Abhängigkeit der Tensoren \bar{C} , $\bar{\beta}$, $\bar{\tau}$ voneinander, sind mehr Annahmen erforderlich.

Die erste Annahme beschreibt den Schubspannungstensor in einem deformierten inkompressiblen System mit dem Hooke'schen Gesetz:

$$\bar{\tau} = 2G\bar{\gamma} = G(\bar{C} - \bar{1}) \quad (41)$$

Die zweite Annahme führt die lineare Abhängigkeit des reaktiven Mobilitätstensors $\bar{\beta}$ von dem Konfigurationstensor \bar{C} ein

$$\bar{\beta} = \bar{1} + \alpha(\bar{C} - \bar{1}) = (1 - \alpha)\bar{1} + \alpha\bar{C} \quad (42)$$

Dabei muss $\bar{\beta}$ genau wie \bar{C} positiv sein und die Bedingung $0 \leq \alpha \leq 1$ muss erfüllt sein. Ein Anisotropiefaktor von $\alpha = 0$, in Kombination mit Gleichung 41, führt zum tensoriellen Maxwell-Modell. Ein Anisotropiefaktor von $\alpha = 1$ für den Mobilitätstensor, und das Einsetzen der Gleichungen 41 und 42 in die Zustandsgleichung 33 ergibt die folgende Gleichung:

$$\bar{C} \cdot (\bar{C} - \bar{1}) + \lambda \frac{g\bar{C}}{g_t} = 0 \quad (43)$$

mit

$$\lambda = \frac{\eta}{G} \quad (44)$$

Für den anisotropen Fall $\alpha = 1$ folgt aus den Gleichungen 26 und 41 eine Vereinfachung der vier Differentialgleichungen (45 - 48)

$$C_{xx}^2 + C_{xy}^2 - C_{xx} - 2\lambda\dot{\gamma}C_{xy} = 0 \quad (45)$$

$$C_{yy}^2 + C_{xy}^2 - C_{yy} = 0 \quad (46)$$

$$C_{zz}^2 - C_{zz} = 0 \quad (47)$$

$$C_{xy}(C_{xx} + C_{yy}) - C_{xy} - \lambda\dot{\gamma}C_{xy} = 0 \quad (48)$$

Nach einigen Umformungen erhält man die Lösungen der Gleichungen für die Matrixkomponenten des Konfigurationstensors \bar{C}

$$C_{xx} = \frac{1 + 2\lambda^2 \dot{\gamma}^2}{1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2} \quad (49)$$

$$C_{yy} = \frac{1}{1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2} \quad (50)$$

$$C_{xy} = \frac{\lambda \dot{\gamma}}{1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2} \quad (51)$$

Die entsprechenden Lösungen der Schubspannungskomponenten lauten

$$\tau_{xx} = \frac{\eta \lambda \dot{\gamma}^2}{1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2} \quad (52)$$

$$\tau_{yy} = -\frac{\eta \lambda \dot{\gamma}^2}{1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2}, \quad \tau_{zz} = 0 \quad (53)$$

$$\tau_{xy} = \frac{\eta \dot{\gamma}}{1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2} \quad (54)$$

Für die Normalspannungsdifferenzen gelten die folgenden Beziehungen

$$N_1 = \frac{2\eta \lambda \dot{\gamma}^2}{1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2} \quad (55)$$

$$N_2 = \frac{\eta \lambda \dot{\gamma}^2}{1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2} \quad (56)$$

mit

$$\lambda = \frac{N_1}{2\bar{\tau}_{xy} \dot{\gamma}} \quad (57)$$

Die Relaxationszeit für $\alpha = 1$ ist der Relaxationszeit für $\alpha = 0$ gleich, so dass beide Fälle das Maxwell-Modell beschreiben.

2.3.2.4 Ein-Moden-Ansatz mit der Anisotropie $0 \leq \alpha \leq 1$ für eine einfache Scherströmung

Für den Fall das $0 \leq \alpha \leq 1$ ist, erhält man nach Einsetzen von Gleichung 41 und 42 in Gleichung 33 folgenden Zusammenhang:

$$\left[\bar{1} + \alpha(\bar{C} - \bar{1}) \right] \cdot (\bar{C} - \bar{1}) + \lambda \frac{g\bar{C}}{g_t} = 0 \quad (58)$$

Für eine homogene stationäre Scherströmung erhält man dann:

$$\alpha \bar{C}^2 + (1 - 2\alpha)\bar{C} - (1 - \alpha)\bar{1} - \lambda \left[\bar{C} \cdot \nabla v + (\nabla v)^* \cdot \bar{C} \right] = 0 \quad (59)$$

Dieser Ausdruck wird für den Fall der einfachen Scherströmung analysiert und vereinfacht sich damit zu:

$$\alpha(C_{xx}^2 + C_{xy}^2) + (1 - 2\alpha)C_{xx} - (1 - \alpha) - 2\lambda j C_{xy} = 0 \quad (60)$$

$$\alpha(C_{yy}^2 + C_{xy}^2) + (1 - 2\alpha)C_{yy} - (1 - \alpha) = 0 \quad (61)$$

$$\alpha C_{zz}^2 + (1 - 2\alpha)C_{zz} - (1 - \alpha) = 0 \quad (62)$$

$$\alpha(C_{xx} + C_{yy})C_{xy} + (1 - 2\alpha)C_{xy} - \lambda j C_{yy} = 0 \quad (63)$$

Auch in diesem Fall ist die dritte Gleichung 62 mit den anderen drei Gleichungen nicht gekoppelt und liefert zudem einen konstanten Wert von $C_{zz} = 1$, als einzige mögliche zulässige Lösung. Die anderen drei Gleichungen sind hingegen gekoppelt und müssen daher noch näher betrachtet werden. Zur Vereinfachung werden dazu folgende Abkürzungen eingeführt:

$$C_{xx} - C_{yy} = N_1 \quad (64)$$

$$C_{zz} - C_{yy} = N_2 \quad (65)$$

$$C_{xy} = \tau \quad (66)$$

Daraus ergeben sich folgende Gleichungen:

$$[\alpha(N_1 - 2N_2) + 1]\tau = \lambda\dot{\gamma}(1 - N_2) \quad (67)$$

$$[\alpha(N_1 - 2N_2 + 1)]N_1 = 2\lambda\dot{\gamma}\tau \quad (68)$$

$$[1 - \alpha N_2]N_2 = \alpha\tau^2 \quad (69)$$

Die Division der Gleichung 67 durch 68 erlaubt eine Eliminierung von τ :

$$\tau^2 = \frac{N_1}{2}(1 - N_2) \quad (70)$$

Einsetzen der Formel in Gleichung 61 ergibt für die erste Normalspannungsdifferenz:

$$N_1 = \frac{2N_2(1 - \alpha N_2)}{\alpha(1 - N_2)} \quad (71)$$

Die Lösungen für den Ein-Moden-Ansatz sind nur auf numerischen Wege zu erhalten, jedoch bestehen analytische Lösungen dieser Gleichungen [73].

Die analytischen Lösungen für den hoch anisotropen Fall mit $\alpha = 0$ führen, wie bereits in Abschnitt 2.3.2.3 erwähnt, direkt zum linearen Maxwell-Modell. Für den Fall das $\alpha = 1$ und $\alpha = 1/2$ ist liegen komplexere Lösungen vor, wobei der hoch anisotrope Fall mit $\alpha = 1$, ebenfalls zum Maxwell-Modell führt. Daher beziehen sich die folgenden Lösungen nur auf den Fall das $\alpha = 1/2$ ist. Bei einfacher Scherströmung erhält man für die Schubspannung, die erste und zweite Normalspannungsdifferenz und die Scherviskosität folgende Gleichungen:

$$\tau(\infty, \dot{\gamma}) = \frac{G_0}{2\lambda\dot{\gamma}} \left(\sqrt{1 + 4\lambda^2\dot{\gamma}^2} - 1 \right) \quad (72)$$

$$\eta(\infty, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{2\lambda^2\dot{\gamma}^2} \left(\sqrt{1 + 4\lambda^2\dot{\gamma}^2} - 1 \right) \quad (73)$$

$$N_1(\infty, \dot{\gamma}) = \frac{1}{\lambda^2\dot{\gamma}^2} \cdot \frac{(1 - \tau)}{\sqrt{\tau}} \quad (74)$$

$$N_2(\infty, \dot{\gamma}) = \frac{-0,5}{\lambda^2\dot{\gamma}^2} \cdot (\sqrt{\tau} - 1) \quad (75)$$

$\tau(\infty, \dot{\gamma})$ = stationäres Verhalten der Schubspannung

$\eta(\infty, \dot{\gamma})$ = stationäres Verhalten der Scherviskosität

$N_1(\infty, \dot{\gamma})$ = stationäres Verhalten der ersten Normalspannungsdifferenz

$N_2(\infty, \dot{\gamma})$ = stationäres Verhalten der zweiten Normalspannungsdifferenz

Die Materialfunktionen können dadurch vereinfacht werden zu:

$$\Psi_1(\infty, \dot{\gamma}) = 2\eta\lambda \quad (76)$$

$$\Psi_2(\infty, \dot{\gamma}) = -0,5\eta\lambda \quad (77)$$

Der erste Normalspannungskoeffizient $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})$ und der zweite Normalspannungskoeffizient $\Psi_2(\infty, \dot{\gamma})$ sind durch:

$$\Psi_1(\infty, \dot{\gamma}) = \frac{N_1(\infty, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}_{12}^2} \quad (78)$$

$$\Psi_2(\infty, \dot{\gamma}) = \frac{N_2(\infty, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}_{12}^2} \quad (79)$$

definiert. Das Verhältnis des ersten und zweiten Normalspannungskoeffizienten ist damit mit 0,25 festgelegt.

2.3.2.5 Spannversuche bei einfacher Scherströmung

Spannversuche oder Schubspannungen bei einfacher Scherströmung sind durch die „Belastungsgeschichte“ (strain history) wie folgt definiert:

$$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ \dot{\gamma} & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad (80)$$

Für die Spannversuche werden zuerst die zeitlichen Ableitungen für die Komponenten des Konfigurationstensors gebildet:

$$\dot{C}_{xx} = \lambda \frac{\partial C_{xx}}{\partial t}; \quad \dot{C}_{yy} = \lambda \frac{\partial C_{yy}}{\partial t}; \quad \dot{C}_{zz} = \lambda \frac{\partial C_{zz}}{\partial t}; \quad \dot{C}_{xy} = \lambda \frac{\partial C_{xy}}{\partial t} \quad (81)$$

Aus den Gleichungen 60, 61 und 63 werden drei gekoppelte Differentialgleichungen aufgestellt:

$$\dot{\tau} + [\alpha(N_1 - 2N_2) + 1]\tau = \lambda\dot{\gamma}(1 - N_2) \quad (82)$$

$$\dot{N}_1 + [\alpha(N_1 - 2N_2) + 1]N_1 = 2\lambda\dot{\gamma}\tau \quad (83)$$

$$\dot{N}_2 + [1 - \alpha N_2]N_2 = \alpha\tau^2 \quad (84)$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$N_1(0) = N_2(0) = \tau(0) = 0 \quad (85)$$

am Zeitpunkt $s = 0$

Für unendliche Zeiten $s \rightarrow \infty$ gehen die Lösungen des Spannversuchs in die Lösungen für stetige Scherung über. Nur für einige spezielle Fälle bestehen analytische Lösungen für diese Gleichungen [73].

Auf dieser Weise kommt man zu einer wesentlich allgemeineren nicht-linearen Theorie viskoelastischer Flüssigkeiten.

Das Giesekus-Modell wird im Kapitel Ergebnisse und Diskussion auf die in Kapitel 3.4 vorgestellten Aminoxidsysteme angewendet. Diese, zum Teil viskoelastischen Tensidformulierungen eignen sich aufgrund ihrer modellartigen Fließeigenschaften, sehr gut als einfache Modellsysteme für rheologische Untersuchungen.

Die Bestimmung der theoretischen Daten nach dem Maxwell- und Giesekus-Modell, erfolgte mit der Runge-Kutta-Methode. Die numerischen Näherungen wurden mit dem Computer Programm Mathcad gelöst (siehe Anhang 7.4).

2.3.3. Viskoelastische Tensidformulierungen als Modellsysteme

Die fadenförmigen Mizellen werden auf Grund der viskoelastischen Eigenschaften häufig Pseudopolymere oder auch lebende Polymere („living polymers“) genannt [79]. Die Analogie zu Polymeren besteht darin, dass die fadenförmigen Mizellen stark verhakt sind und dass sie rheologisch ähnlich reagieren. So zeigen Tensidformulierungen analog zu Polymerlösungen dieselben linearen und nicht-linearen Eigenschaften wie Viskoelastizität, Strukturviskosität und Normalspannungsdifferenzen. So wird im Bereich kleiner Deformationen ein Maxwellverhalten gefunden, während unter großen Geschwindigkeitsgradienten polymertypische nichtlineare Fließeigenschaften auftreten [12, 14].

Durch gezielte Auswahl der Ionenstärke J , bestimmt durch die Konzentration des Gegenions c_G , lässt sich die Flexibilität der Mizellen variieren und somit die Eigenschaften von beliebigen Polymerschmelzen simulieren. Der größte Vorteil von Tensidformulierungen gegenüber Polymersystemen liegt jedoch darin, dass sich, ebenfalls durch gezielte Einstellung der Amphiphilkonzentration c und der Gegenionkonzentration c_G , ein ideales oder auch Ein-Moden Maxwell-Material erzeugen lässt.

Im Gegensatz zu Polymersystemen sind Mizellen thermodynamisch nicht stabil und dies hat einen wichtigen Einfluß auf den rheologischen Charakter wie zum Beispiel auf die Schubspannungsrelaxation. Die durchschnittliche Lebensdauer einer Mizelle wird durch λ_{Break} gegeben. In einem modifizierten Ansatz für die Reptationstheorie ist es Cates [15] gelungen die Bewegung der fadenförmigen „living polymers“ mit der Kinetik der Mizellen zu verknüpfen.

Die rheologisch beobachtete Bewegung einer Mizelle entlang einer gedachten Röhre ist durch die Reptationszeit λ_{REP} bestimmt. Solange die Zerstörung der Mizelle in der Beobachtungszeit stattfindet und somit $\lambda_{BREAK} \ll \lambda_{REP}$ gilt, wird das makroskopisch rheologische Verhalten durch die Mizellkinetik kontrolliert und man beobachtet das typische Relaxationsverhalten eines Maxwell-Elements. Der einfache Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Maxwell-Modell haben deshalb viskoelastische Tensidformulierungen zu einem Modellsystem der rheologischen Forschung gemacht [2, 80]. Die Tensidformulierungen besitzen also den entscheidenden Vorteil, sich in der mathematischen Formulierung durch die bestehenden Modelle, die alle auf Ein-Moden Modellen beruhen, direkt beschreiben zu lassen. Reale Polymersysteme zeigen in der theoretischen Beschreibung, unter anderem wegen des Auftretens eines Relaxationszeitspektrums, hier jedoch gewisse Problem.

Durch die modifizierte Reptationstheorie für linear-viskoelastische Tensidformulierungen werden die kinetischen Zeitkonstanten zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens einbezogen.

2.3.3.1 Reptationstheorie für Polymere

Das Reptationsmodell wurde von de Gennes [81, 82] zunächst für die Bewegung eines Moleküls in einer vernetzten Matrix aufgestellt, von Doi und Edwards [83] auf unvernetzte Systeme angewandt und von des Cloizeaux [84] weiterentwickelt. Nach diesem Modell legen sich benachbarte Moleküle schlaufenartig um ein Probemolekül und bilden dabei eine artifizielle Röhre (Abb. 12), wobei das Probemolekül nur in dieser Röhre reptieren kann, das bedeutet, sich schlangenartig bewegen kann. Das Kettenende bahnt sich an den Nachbarketten (Hindernisse) vorbei den Weg und legt somit die Bahn der Kette fest. Triebkraft dieser Reptation, d.h. Kettenbewegung, kann die Brown'sche Molekularbewegung oder eine von außen angelegte Kraft sein. Dabei weicht das System dem äußeren Zwang aus: die Ketten bzw. das Material relaxieren.

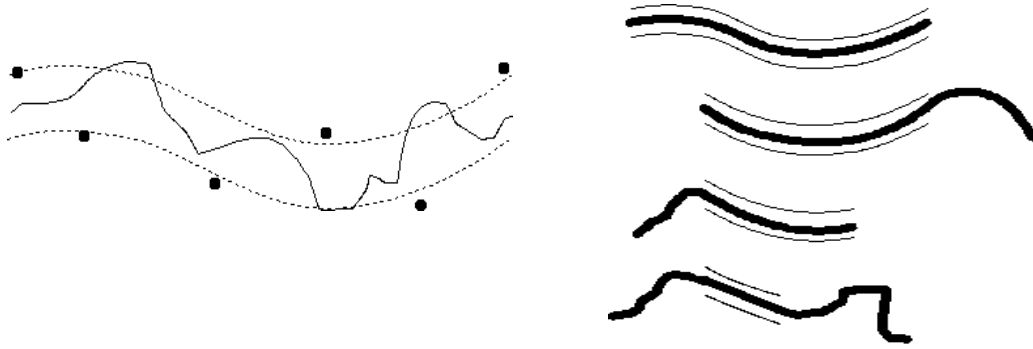


Abbildung.12: Schematische Darstellung der Reptation einer Seitenkette durch eine einhüllende Röhre.

Bei langkettenverzweigten Polymeren wirken die Verzweigungsstellen wie Anker und verlangsamen die Relaxation des Moleküls. Dies führt zu einer Verbreiterung des Relaxationszeitspektrums aufgrund der Vielzahl an Prozessen, die zur Relaxation beitragen. Dabei relaxieren die Kettensegmente von außen nach innen oder genauer gesagt, Elemente mit einer niedrigen Hierarchieebene relaxieren vor den Elementen einer höheren Ebene. Visuell ist die Relaxation einer Seitenkette in Abbildung 12 dargestellt: Der Seitenarm blockiert die Reptation, und erst wenn sich die Seitenkette vollständig in die Röhre der Hauptkette zurückgezogen hat, ist das Molekül in der Lage, sich zu bewegen und zu relaxieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Kette in der hierzu nötigen Konformation vorliegt, ist zwar aus statistischen Gründen sehr klein [85], aber nicht Null. Demzufolge gibt es Zustände, in denen sich das Molekül bewegen kann, was wiederum bedeutet, dass auch Polymere in der Lage sind zu relaxieren. Die zugehörigen Prozesse sind jedoch stark verlangsamt.

Die makroskopischen Eigenschaften von polymeren Systemen werden durch die Reptationstheorie, mit einer linearen Zustandsgleichung vom Maxwell-Typ, beschrieben. Damit können für den Relaxationsmodul $G(t, \gamma)$ und die Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ Vereinfachungen eingeführt werden. Die zeitliche Entwicklung des Relaxationsmoduls $G(t, \gamma)$ ist unabhängig von der angelegten Deformation γ :

$$G(t, \gamma) = G(t) \quad (86)$$

und für den Relaxationsmodul $G(t)$ im Ruhezustand bei $t = 0$ gilt:

$$G(t) = G_0 \quad (87)$$

Die Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ ist im linear-viskoelastischen Bereich ebenfalls unabhängig von der angelegten mechanischen Belastung und wird somit durch die Nullviskosität η_0 ausgedrückt:

$$\eta(\infty, \dot{\gamma}) = \eta_0 \quad (88)$$

Für die zeitliche Entwicklung der Viskosität $\eta(t, \dot{\gamma})$, im linear-viskoelastischen Bereich, gilt analog zum Relaxationsmodul:

$$\eta(t, \dot{\gamma}) = \eta(t) \quad (89)$$

Neben dem Relaxationsmodul G_0 , der Relaxationszeit λ und der Nullviskosität η_0 wird in der Reptationstheorie ein Relaxationsexponent ε eingeführt. Dieser Relaxationsexponent dient zur Beschreibung der universellen Zeitkonstante λ_ε [86-88]. Das zeitliche Verhalten der Schubspannung $\tau_{12}(t)$, für ein viskoelastisches System vom Maxwell-Typ, kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\tau_{12}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\eta}{\lambda} \left(\frac{\eta}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda} \right) \dot{\gamma}_{12}(t') dt' \quad (90)$$

Wobei der in Klammern gesetzt Ausdruck der Gleichung 90 der Relaxationsmodul des Maxwell-Materials ist.

Innerhalb der Reptationstheorie wird die lineare Antwortfunktion A nur durch den Relaxationsexponenten ε erweitert. Für die Schubspannung $\tau_{12}(t)$ gilt daher:

$$\tau_{12}(t) = \tau_{12}(0) e^{-(t/\lambda_\varepsilon)^\varepsilon} \quad (91)$$

$\tau_{12}(0)$ = Schubspannung im Ruhezustand

λ_ε = universelle Zeitkonstante

ε = Relaxationsexponent

Aus der Schubspannungsrelaxation $\tau_{12}(t)$ folgt nach dem Hooke'schen Gesetz der Relaxationsmodul $G(t)$:

$$G(t) = \frac{\tau_{12}}{\gamma_{12}} \quad (92)$$

mit Berücksichtigung von Gleichung 91 folgt:

$$G(t) = \frac{\tau_{12}(0)e^{-(t/\lambda_\varepsilon)^\varepsilon}}{\gamma_{12}} \quad (93)$$

Für den Relaxationsmodul $G(t)$ gilt im Bereich der linearen Viskoelastizität:

$$G(t) = G_0 e^{-(t/\lambda_\varepsilon)^\varepsilon} \quad (94)$$

G_0 = Relaxationsmodul im Ruhezustand

Im Fall der reinen Reptation werden die Relaxationsprozesse des Polymersystems ausschließlich durch die Bewegung der Kettenmoleküle entlang ihrer Hülle gesteuert. Der Relaxationsexponent ε besitzt in diesem Fall den Wert $\varepsilon = 0,25$ und für den zeitlichen Verlauf des Relaxationsmoduls $G(t)$ gilt [89, 90]:

$$G(t) = G_0 e^{-(t/\lambda_{REP})^{0,25}} \quad (95)$$

Das Relaxationsverhalten der reinen Reptation ist mit einem breiten Relaxationszeitspektrum gekoppelt. Das zeitliche Verhalten der Schubspannung τ und des Relaxationsmoduls $G(t)$ wird nicht durch das Relaxationsverhalten des Ein-Moden, sondern durch das Multi-Moden Maxwell-Modell beschrieben [90].

Für die Dynamik von physikalisch vernetzten Mizellen ist von Cates [15, 91-93] eine modifizierte Reptationstheorie aus der Beschreibung für Polymerketten entwickelt worden

2.3.3.2 Reptationstheorie für viskoelastische Tensidformulierungen

Bei der Reptationstheorie für viskoelastische Tensidformulierungen werden Polymerketten durch Mizellen ersetzt und der Reptationsprozess mit Gleichungen gekoppelt, die die reversible Zerstörung und Bildung der fadenförmigen Mizellen beschreiben. Der Gültigkeitsbereich der modifizierten Reptationstheorie ist durch das Verhältnis der beiden Zeitkonstanten mit $\lambda_{BREAK} \ll \lambda_{REP}$ definiert. In diesem zeitlichen Rahmen werden die rheologischen Eigenschaften durch die Kinetik der Bruch- und Rekombinationsprozesse der Mizellen kontrolliert.

Wird die Lebensdauer der Mizellen im Vergleich zu ihrer Reptationszeit klein gehalten, laufen die Zerstörungsmechanismen wesentlich schneller ab als die Bewegung einer unzerstörten Mizelle. Der Zerfall vernichtet die Kontur und somit die gesamte Information über den ablaufenden Relaxationsprozess. Zwar gleitet die Teilmizelle durch das verbleibende Röhrensegment hindurch und kommt unabhängig von den anderen Teilen der Mizelle zur Ruhe, aber sie ist nicht mehr in der Lage die frühere Schubspannungsrelaxation fortzusetzen. Die Relaxation der Schubspannung erfolgt daher durch den Bruch der Mizelle. Dieser Mechanismus gilt für das gesamte Tensidsystem, so dass der Relaxationsvorgang einen universellen Charakter besitzt. Da die Lebensdauer der Mizellen im Vergleich zur Reptationszeit $\lambda_{BREAK} \ll \lambda_{REP}$ kurz ist, wird die monoexponentielle Schubspannungsrelaxation des Ein-Moden Maxwell-Modells beobachtet [91]. Der Relaxationsexponent aus Gleichung 91 nimmt daher den Wert $\varepsilon = 1$ an und für den Relaxationsmodul $G(t)$ gilt im linear-viskoelastischen Bereich:

$$G(t) = G_0 e^{(-t/\lambda)} \quad (96)$$

G_0 = Relaxationsmodul im Ruhezustand

λ = Relaxationszeit

Die Zeitkonstante λ folgt der zeitlichen Einschränkung der Bewegungsmöglichkeit durch die Zerfallsprozesse und wird durch das geometrische Mittel der Lebensdauer λ_{BREAK} und der Reptationszeit λ_{REP} ausgedrückt:

$$\lambda = \sqrt{\lambda_{BREAK} \lambda_{REP}} \quad (97)$$

In einigen Tensidformulierungen wird das Relaxationsverhalten sowohl durch die Zerstörung der Mizelle als auch durch die Reptation gesteuert. Der Relaxationsexponent ε nimmt in diesem Fall einen Wert zwischen $\varepsilon = 1$ und $\varepsilon = 0,25$ an [94]. Dies korreliert mit dem Auftreten eines breiten Relaxationszeitspektrums $H(\lambda)$. Demnach beeinflussen in dem Bereich $0,25 \leq \varepsilon \leq 1$ die Lebensdauer λ_{BREAK} und die Reptationszeit λ_{REP} in unterschiedlichem Ausmaß das rheologische Verhalten. In diesem Fall wird das gestreckte Relaxationsverhalten aus Gleichung 94 beobachtet. Durch die Kombination von i- verschiedenen Ein-Moden Maxwell-Elementen mit jeweils einer charakteristischen Zeitkonstante λ wird das gestreckte Relaxationsverhalten durch die Summenentwicklung der Gleichung 96 beschrieben:

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G(t)_i e^{-(t/\lambda_i)} \quad (98)$$

Die Reptationstheorie verknüpft somit die Beschreibung der molekularen Kinetik mit den rheologischen Materialparametern für ein lineares Maxwell-Material.

Das rheologische Problem der Polymerknäuel in einem bewegten Lösemittel liegt auch den klassischen Modellen für die Dynamik eines Polymers in Lösung, wie dem Rouse- oder Zimm-Modell, zugrunde [95].

2.3.4 Das Rouse- und Zimm-Modell

Das Rouse-Modell beschreibt die Polymermoleküle als eine Kugel-Feder-Kette, die von den Lösemittelmolekülen frei durchspült wird und dabei aber stets eine mittlere Reibungskraft an all seinen Segmenten erfährt.

Das Zimm-Modell berücksichtigt zusätzlich zum Rouse-Modell noch sogenannte hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymersegmenten. Diese Wechselwirkungen werden darauf zurückgeführt, dass das Lösemittel keineswegs das ganze Polymerknäuel frei durchspült und daraus unterschiedliche Reibungskräfte aufgrund unterschiedlicher Fließgeschwindigkeiten an den einzelnen Segmenten resultieren.

2.4 Vergleich der Materialfunktionen

Der Vergleich des linearen und nicht-linearen Bereichs der Materialantwort als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Oszillationsfrequenz ω erfolgt mit der Cox-Merz-, der Yamamoto-, der Gleißle-Spiegel- und mit der Laun-Relation.

2.4.1 Cox-Merz-Relation

Die Cox-Merz-Beziehung [96] stellt einen empirischen Zusammenhang zwischen dem Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega)$ und der stationären Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ aus der stetigen Scherung dar. Sie lautet:

$$\eta(\infty, \dot{\gamma}) = |\eta^*|(\omega, 0) \quad (99)$$

d.h. der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ ist gleich der stationären Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$, wenn der Zahlenwert der Kreisfrequenz ω gleich dem der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist. Für viele Polymerlösungen und -schmelzen konnte die Gültigkeit der Cox-Merz-Beziehung nachgewiesen werden [52, 97]. Die Cox-Merz-Beziehung ist auch auf die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Aminoxidsysteme anwendbar (siehe Ergebnisse und Diskussion).

Für hohe Scherraten und den entsprechenden Kreisfrequenzen ω wird experimentell jedoch häufig ein Abweichen der beiden Viskositäten voneinander beobachtet. Für das Giesekus-Modell mit einem Anisotropiefaktor $\alpha = 0,5$ ergibt sich ebenfalls eine geringe Abweichung der Viskositäten untereinander [98].

Nach:

$$\eta(\infty, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{2\lambda^2 \dot{\gamma}^2} \left[\sqrt{1 + 4\lambda^2 \dot{\gamma}^2} + 1 \right] \quad (100)$$

verläuft der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ für ein lineares Maxwell-Modell nach:

$$|\eta^*|(\omega, \gamma) = \frac{\eta_0}{\sqrt{1 + \omega^2 \lambda^2}} \quad (101)$$

geringfügig höher als die Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$. Die Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ zeigt einen stärkeren Abfall als der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$. Im asymptotischen Verlauf sind beide Größen dann wieder gleich. Die Cox-Merz-Relation wird trotz dieser Mängel benutzt, um dynamische Spektren und Scherfunktionen jeweils gegenseitig zu ergänzen oder sogar zu ersetzen, falls die entsprechenden Daten experimentell nicht zugänglich sind.

2.4.2 Yamamoto-Relation

Im Grenzbereich zwischen linearer und nicht-linearer Antwortfunktion in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$, treten verstärkt Probleme bei der Bestimmung des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})$ auf. Die Yamamoto-Relation [14, 86, 98-101] erlaubt die Bestimmung des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})_{YM}$ aus der Relaxation der Schubspannung $\eta^-(t, \dot{\gamma})$ nach dem Abschalten einer stationären Scherrate $\dot{\gamma}$ nach der folgenden Gleichung

$$\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})_{YM} = 2 \int_0^{\infty} \eta^-(t, \dot{\gamma}) dt \quad (102)$$

mit:

$$\eta^-(t, \dot{\gamma}) = \frac{\tau(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$$

In Abbildung 13 ist die Bestimmung des Integrals aus Gleichung 102 schematisch gezeigt.

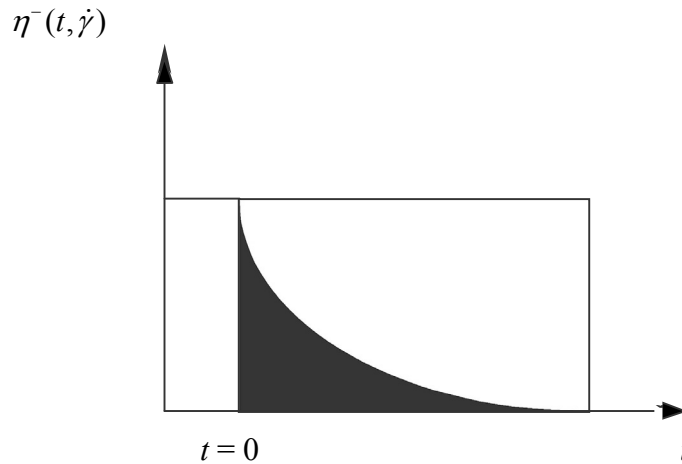


Abbildung 13: Bestimmung des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})_{YM}$ nach der Yamamoto-Relation.

Für Polymere wird eine gute Übereinstimmung des direkt gemessenen ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})$ und des aus der Yamamoto-Relation erhaltenen ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})_{YM}$ gefunden [99, 100, 102].

Vor der Anwendung der Yamamoto-Relation ist es notwendig die elektronische und mechanische Verzögerungszeit des Rheometers zu bestimmen. Dies wird im Anhang 7.2.2 ausgeführt und diskutiert. Werden die Verzögerungszeiten bei der Auswertung nicht mit berücksichtigt, kommt es zu Fehlern bei der Bestimmung des Integrals aus Gleichung 102 und bei der Bestimmung des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})_{YM}$.

2.4.3 Gleißle-Spiegelrelation

Die erste Gleißle-Spiegelrelation ist analog zur Cox-Merz-Regel eine Beziehung zwischen stationärer Scherviskosität und linearer viskoelastischer Viskosität bei kleinen Schergeschwindigkeiten [103]. Der Vergleich der Viskositäten ergibt, dass die

Spannviskosität $\eta_0^+(t, \dot{\gamma})$ und die Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ immer dann gleich groß sind, wenn das Produkt aus Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und Scherzeit t den Wert 1 hat:

$$t = \frac{1}{\dot{\gamma}} \quad (104)$$

Dieser empirische Zusammenhang wird erste Gleißle-Spiegelrelation genannt:

$$\eta_0^+(t, \dot{\gamma}) = \eta(\infty, \dot{\gamma}) \quad (105)$$

Der strukturviskose Viskositätsabfall mit steigendem $\dot{\gamma}$ ist dabei ein Spiegelbild des linear-elastischen Anlaufverhaltens.

Die zweite Gleißle-Spiegelrelation verknüpft hingegen das Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1^+(t, \dot{\gamma})$ mit dem stetigen Verhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})$. Die zweite Gleißle-Spiegelrelation lautet somit:

$$\Psi_1^+(t, \dot{\gamma}) = \Psi_1(\infty, \dot{\gamma}) \quad (106)$$

Das Spanverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1^+(t, \dot{\gamma})$ wird mit den an

$$t = \frac{k}{\dot{\gamma}} \quad (107)$$

gespiegelten Werten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})$ verglichen.

Der Verschiebungsfaktor k ist eine empirische Konstante und variiert nach den heute bekannten Messungen je nach Polymer zwischen $2 \leq k \leq 4$.

Mit den beiden empirischen Spiegelrelationen, Gl. 105 und 106, stehen Gleichungen zur Verfügung, mit denen aus der Messung der Viskositätsfunktion allein Aussagen über das Zeitverhalten beim Fließen gemacht und die Normalspannungen bis in den Bereich technisch relevanter großer Schergeschwindigkeiten vorhergesagt werden können. Somit sind zur Bestimmung der Viskosität und der ersten Normalspannungsdifferenz Scherversuche nicht unmittelbar erforderlich, sondern Spannversuche können ebenso die

nötige Information über diese Größen liefern. Weiter bedeutet dies, dass auch hier ein Zusammenhang zwischen linearen und nicht-linearen Materialfunktionen besteht.

Die zwei Gleißle-Relationen basieren auf experimentelle Beobachtungen an einer Reihe von polymeren Lösungen [104-107].

2.4.4 Laun-Regel

Die Laun-Regel ermöglicht die Bestimmung des nicht-linearen Verhaltens des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})$ aus den dynamische Daten der Probe [108]. Als Ordinate werden die jeweiligen freien Parameter Oszillationsfrequenz ω und Scherrate $\dot{\gamma}$ im Absolutwert gleichgesetzt:

$$\Psi_1(\infty, \dot{\gamma}) = \frac{2\eta''(\omega, \gamma)}{\omega} \left[1 + \left(\frac{\eta''(\omega, \gamma)}{\eta'(\omega, \gamma)} \right)^2 \right]^{0,7} \quad (108)$$

$\eta''(\omega, \gamma)$ = dynamische Viskosität

$\eta'(\omega, \gamma)$ = unbekannte Grösse

Für kleine Scherraten $\dot{\gamma}$ und Oszillationsfrequenzen ω gilt im Rahmen der quasi-linearen Viskoelastizität eine Vereinfachung [2, 84]:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \Psi_1(\infty, \dot{\gamma}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G'(\omega, 0)}{\omega^2} \right) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \left(\frac{N_1(\infty, \dot{\gamma})}{2\dot{\gamma}^2} \right) \quad (109)$$

3. Experimenteller Teil

3.1 Rheologische Untersuchungsmethoden [60]

Die Rheometrie beschreibt Messmethoden und Geräte zur Erfassung der charakteristischen rheologischen Kenngrößen und Fließvorgänge von Substanzen.

Um das viskoelastische Verhalten zu charakterisieren, führt man Relaxationsversuche, Oszillationsversuche, Frequenztests und Scherratenversuche durch.

3.1.1 Beschreibung des Rheometrics RFS II

Die Bestimmung der scherrheologischen Größen erfolgte mit einem deformationsgesteuerten Rheometer. Für alle Messungen wurde, der in Abbildung 14 gezeigte Gerätetyp RFS-II der Firma Rheometrics Scientific, verwendet.



Abbildung 14: Fotografie des Rheometers: Rheometrics Fluid Spectrometer RFS-II mit einem Kegel-Platte Messsystem

Das Rheometrics Fluid Spectrometer RFS II setzt sich aus fünf Baugruppen zusammen. So wird die Steuerung des Gerätes und die Erfassung der Messwerte in den beiden Kontrolleinheiten durchgeführt.

Die Teststation besteht aus dem Antrieb und der Halterung des temperierbaren Probengefäßes, in das die unteren Teile der unterschiedlichen Messzellen eingesetzt werden. Die oberen Teile der Messzelle werden in die Halterung am Messwertaufnehmer eingeschraubt. Der Messwertaufnehmer detektiert die Normalkraft und das Drehmoment und gibt das Signal an die Kontrolleinheit weiter.

Zur Messung wird eine definierte Deformation oder Scherrate vorgegeben und eine Schubspannung detektiert. Die Deformationsvorgabe erfolgt über eine Motoreinheit, die sich am unteren Teil des Gerätes befindet und die Probenplatte in eine Rotationsbewegung versetzt.

Die Schubspannungsdetektion erfolgt über einen Messwertaufnehmer, der sich am oberen Teil des Gerätes befindet. An ihm ist der Messstempel befestigt. Durch die Rotationsbewegungen wird ein Drehmoment am Messstempel induziert. Daran ist ein Messwertaufnehmer gekoppelt, welcher das Signal an die Kontrolleinheit weiterleitet. Die Umrechnung in die rheologischen Größen erfolgt mit Hilfe der Software Rhios 4.4.4.

Als Messzelle wird eine Kegel-Platte-Geometrie verwendet, die die rheologischen Größen als Funktion der Scherrate, der Deformation und der Oszillationsfrequenz zugänglich macht. Die Messzelle besteht aus zwei Teilen, die in die jeweilige Halterung am Messwertaufnehmer und am Motor der Rheometrics RFS II eingesetzt wird.

Die verwendete Kegel-Platte-Geometrie wird im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

3.1.2 Kegel-Platte-Messsysteme

Das Messsystem besteht aus einem sich auf der Platte drehenden Kegel, woraus sich die Schubspannung nach folgender Gleichung ergibt:

$$\tau = \left(\frac{3}{2\pi R^3} \right) M \quad (110)$$

R = Radius

M = Drehmoment

Für die Schergeschwindigkeit gilt:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\pi}{30\beta} \right) n \quad (111)$$

mit

β = Kegelwinkel (in rad)

n = Drehzahl

Aus Gleichung 111 ist ersichtlich, dass die Schergeschwindigkeit unabhängig vom Kegelradius und somit über den gesamten Messspalt konstant ist. Allerdings hängt die Schergeschwindigkeit umgekehrt proportional vom Kegelwinkel ab. Das bedeutet für kleinere Kegelwinkel bei gleicher Drehzahl des Antriebs eine höhere Schergeschwindigkeit im Messspalt des Kegel-Platte-Messsystems.

In der Abbildung 15 ist ein solches Messsystem schematisch dargestellt.

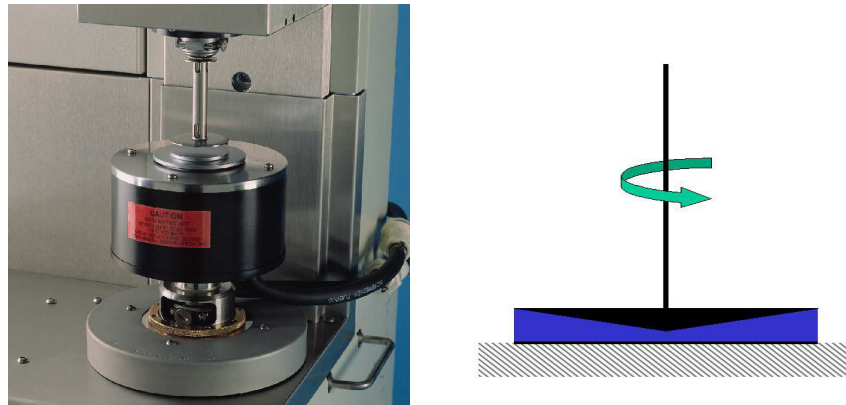


Abbildung 15: Kegel-Platte-Messsystem dabei ist R = maximaler Kegelradius, β = Kegelwinkel.

Bei mechanischen Schwingungsmessungen mit einer viskoelastischen Flüssigkeit wird die an der Platte wirkende sinusförmige Auslenkung durch den viskosen Anteil in der Amplitude verändert und durch den elastischen Anteil phasenverschoben.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die verschiedenen rheologischen Testverfahren näher beschrieben.

3.2. Durchführung der Messungen [109]

In Tabelle 6 sind die rheologischen Testverfahren, die zur Messung benötigten Vorgabeparameter und die daraus ermittelten Materialgrößen in einer Übersicht dargestellt.

Tabelle 6: Rheologische Testverfahren, die mit der RFS II durchgeführt wurden.

Testverfahren	Vorgabeparameter (konstant)	Vorgabeparameter (veränderlich)	resultierende Materialgröße
Amplitudentest	Oszillationsfrequenz	Deformationsamplitude	Speichermodul Verlustmodul Betrag der komplexen Viskosität
Zeittest	Oszillationsfrequenz Deformationsamplitude	Zeit	
Frequenztest	Deformationsamplitude	Oszillationsfrequenz	
Kriechtest	Schubspannungs- Sprungfunktion	Schubspannung	zeitabhängige Deformation
Relaxationstest	Deformation	Relaxationszeit	Relaxationsmodul
Fließtest	Scherrate	Scherrate	Scherviskosität Schubspannung Normalspannungs- differenz
Spannversuch	Scherrate	Zeit	Anlaufverhalten Schubspannung Normalspannungs- differenz
Relaxationsversuch	Scherrate	Zeit	Abklingverhalten Schubspannung Normalspannungs- differenz

Die Durchführung der Messungen an den Tensidsystemen erfolgte immer in der nachfolgend beschriebenen Reihenfolge.

3.2.1 Stetiger Scherversuch: Scherratenversuch

Schergeschwindigkeitgesteuerte Messungen werden zur Bestimmung der Viskosität, der Schubspannung oder der ersten Normalspannung in Abhängigkeit von der Scherrate genutzt. Bei diesen Versuchen überträgt der Antriebsmotor, bei vorgegebener Temperatur, eine stationäre Scherung auf die Probe, während der Drehmomentaufnehmer die Auswirkung auf die Substanz misst. Der charakteristische Verlauf von Frage- und Antwortfunktion eines Scherversuchs ist in Abbildung 16 gezeigt.

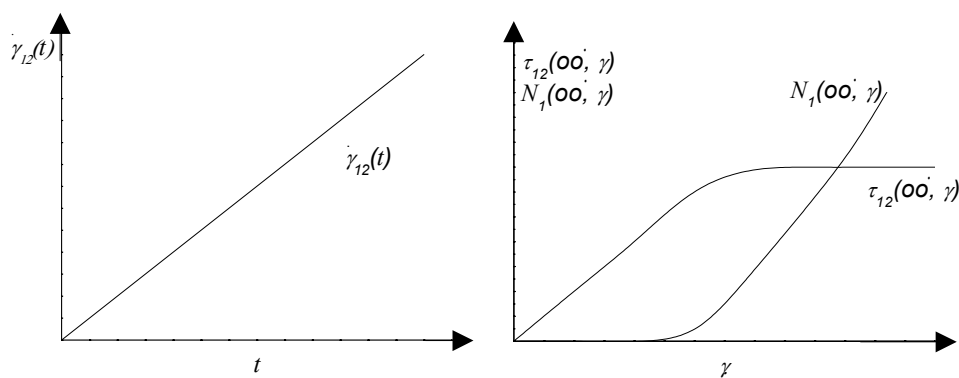


Abbildung 16: Verhalten der Scherrate $\dot{\gamma}_{12}(t)$ [s^{-1}] als Funktion der Zeit t [s] und das lineare und nicht-lineare Verhalten der Schubspannung $\tau_{12}(\infty, \dot{\gamma})$ [Pas] und der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa] als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}_{12}$ [s^{-1}].

Die gemessenen Daten sind das Drehmoment $M(t, \dot{\Theta})$, die Normalkraft $P(t, \dot{\Theta})$, die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\Theta}(t)$, die Zeit t und die Temperatur T . Diese Rohdaten werden durch die Formfaktoren der verwendeten Messzelle aus Kapitel 3.1.2 in Scherrate $\dot{\gamma}_{12}(t)$, Schubspannung $\tau_{12}(\infty, \dot{\gamma})$, erste Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ und zweite Normalspannungsdifferenz $N_2(\infty, \dot{\gamma})$ umgesetzt.

Die Messung kann dabei Informationen über die Probeneigenschaften unter Verarbeitungsbedingungen, oder Strukturverlust nach Überschreiten der Fließgrenze geben.

3.2.2 Dynamische Versuche: Oszillationsversuche

Bei den dynamischen Versuchen werden die viskoelastischen Komponenten von Nicht-Newton'schen Flüssigkeiten untersucht und sowohl deren Struktur als auch deren Fließeigenschaften charakterisiert. Bei diesen Versuchen überträgt der Motor eine periodisch oszillierende Belastung auf die Probe bei vorgegebener Temperatur, und der Drehmomentaufnehmer misst die Auswirkung auf die Probe. In Abbildung 17 sind die zeitlichen Verläufe der Deformation $\gamma_{12}(t)$ und der Scherrate $\dot{\gamma}_{12}(t)$ für ein viskoelastische System schematisch dargestellt.

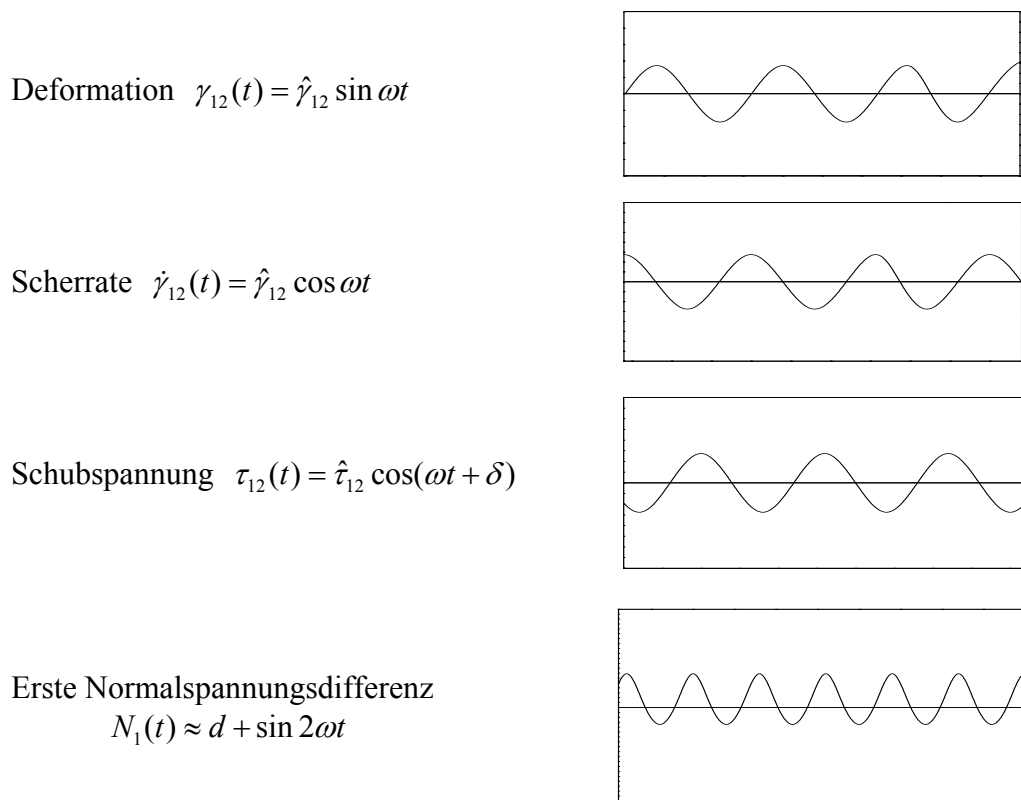


Abbildung 17: Oszillationsverhalten der Deformation $\gamma_{12}(t)$, der Scherrate $\dot{\gamma}_{12}(t)$, der Schubspannung $\tau_{12}(t)$ und der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(t)$ als Funktion der Zeit t für ein viskoelastisches System.

Der Deformationsoszillationsversuch zeigt die linear und nicht-linear viskoelastische Antwortfunktion als Funktion der Deformation $\gamma_{12}(t)$ und einer konstanten Frequenz ω .

Der Frequenzoszillationsversuch zeigt das viskoelastische Spektrum der Probe als Funktion der Frequenz ω und einer konstanten Deformation $\gamma_{12}(t)$.

Die direkt gemessenen Werte sind das Drehmoment $M(t, \dot{\Theta})$, die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\Theta}(t)$, die Deformation $\Theta(t)$, die Zeit t und die Temperatur T . Diese Rohdaten werden durch die Formfaktoren der verwendeten Messzelle aus Kapitel 3.1.2 in die Kreisfrequenz ω und die Amplitude der Schubspannung $\hat{\tau}_{12}$ und der Deformation $\hat{\gamma}_{12}$ umgesetzt.

3.2.2.1 Der Amplitudentest

Beim Amplitudentest werden Messungen bei konstanter Frequenz und vorgegebener Temperatur vorgenommen, während die Deformation in einem bestimmten Bereich schrittweise erhöht wird.

Dieser Versuch wird meist gewählt, um die Grenzen des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs zu ermitteln. Im linear-viskoelastischen Bereich (LVE), bei kleinen Amplituden, verlaufen der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ und der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$, jeweils auf einem konstanten Plateauwert. Der Begriff LVE-Bereich [60] ist auf die Proportionalität der Vorgabe- und Messparameter zurückzuführen.

Linear-elastisches Verhalten herrscht, wenn das Hooke'sche Gesetz gilt und linear-viskoses Verhalten liegt bei Gültigkeit des Newton'schen Gesetzes vor.

Der Grenzwert des LVE-Deformationsbereichs ist von entscheidender Bedeutung. Wenn bei anschließenden Tests die Grenze des LVE-Bereichs überschritten wird, verlässt man den Geltungsbereich der Gesetze von Hooke und Newton.

Bei erzwungenen Deformationen γ oberhalb des Geltungsbereichs nimmt man der Probe die Möglichkeit, sich nach der Entlastung an den Ausgangszustand zu erinnern. Eine Überschreitung des linear-viskoelastischen Bereiches bedeutet eine bleibende Zerstörung der molekularen Netzwerkstruktur.

3.2.2.2 Der Frequenztest

Im Frequenztest wird das zeitabhängige Scherverhalten untersucht. Das Kurzzeit-Verhalten wird mit schnellen Bewegungen bei hohen Frequenzen simuliert und das Langzeit-Verhalten mit langsamen Bewegungen bei niedrigen Frequenzen. Die Probe wird dabei einer stationären Deformation unterworfen, während die Frequenz schrittweise verändert wird.

3.2.2.3 Der Relaxationsversuch

Im dynamischen Relaxationsversuch wird die Probe augenblicklich einer bestimmten Deformation bei vorgegebener Temperatur unterworfen.

Das Relaxationszeitspektrum beschreibt die Verteilung der Zeitkonstanten, mit denen sich eine viskoelastische Flüssigkeit an die vergangene Deformationsgeschichte erinnert.

Das Relaxationszeitspektrum ist nicht direkt messbar und kann nur aus experimentellen Daten für eine Materialfunktion, wie beispielsweise das Speicher- oder das Verlustmodul, berechnet werden.

Die Relaxationszeit entspricht der Umwandlung von reversibel gespeicherter Energie in irreversibel dissipierte Energie. Jede Spannung, die im System durch Deformation erzeugt wird, relaxiert mit einer für das System charakteristischen Zeitkonstante.

In physikalisch vernetzten Systemen wird diese Zeitkonstante durch Diffusionsprozesse bestimmt. Bei Tensidnetzwerken kann die Relaxation auch im Auseinanderbrechen einzelner Stäbchen begründet sein. Das Zusammenbrechen und der erneute Aufbau des Netzwerks wird durch die Mizellkinetik bestimmt. Das dynamische Verhalten eines derartigen Netzwerkes wird durch die Strukturrelaxationszeit charakterisiert.

Die Relaxationszeit eines Systems kann um mehrere Größenordnungen verkürzt werden, indem man bestimmte Additive dem System hinzufügt, ohne dass dabei das System seine Netzwerkeigenschaften verliert.

Ist die Relaxationszeit kurz oder die Beobachtungszeit lang, stellt man ein Fließen der betreffenden Substanz fest. Ist die Relaxationszeit jedoch länger als die Beobachtungszeit, muss man davon ausgehen, dass es sich um einen Festkörper handelt [110].

3.2.3 Der Kriechversuch

Beim Kriech- und Kriecherholungsversuch wird das viskoelastische Verhalten über zwei Schubspannungssprünge untersucht. Als Messergebnis erhält man die Kriech- und Kriecherholungskurve $\gamma(t)$ (Abb.18). Gemessen wird die resultierende zeitabhängige Deformation $\gamma(t)$.

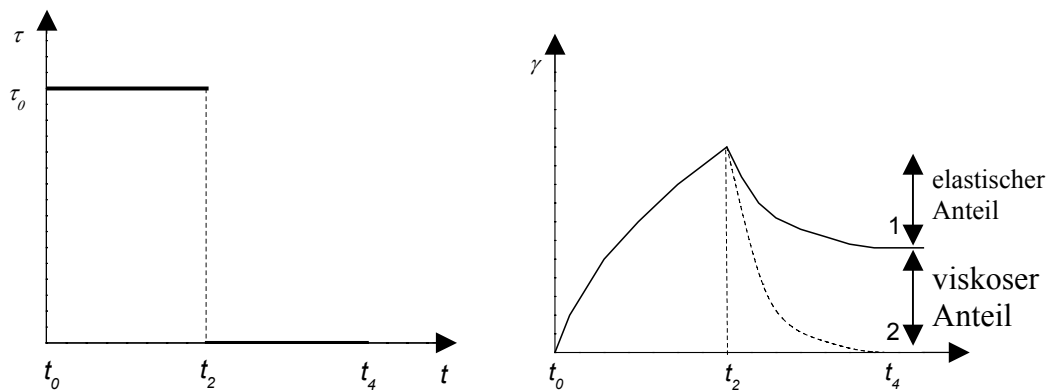


Abbildung 18: Zwei Schubspannungssprünge als Vorgabe beim Kriechversuch (linkes Bild). Kriech- und Kriecherholungskurven von viskoelastischen Substanzen: viskoelastische Flüssigkeit (1) mit verzögerter unvollständiger und viskoelastischer Festkörper (2) mit verzögerter vollständiger Rückdeformation (rechtes Bild).

Den ersten Teil der Kurve im Zeitabschnitt t_0 bis t_2 nennt man Kriech- oder Deformationskurve, den zweiten Teil von t_2 bis t_4 Kriecherholungs- oder Rückdeformationskurve (Abb.18). Die Rückdeformation γ_e repräsentiert den elastischen und die am Ende bleibende Deformation γ_v den viskosen Anteil des viskoelastischen Verhaltens.

3.2.4 Zeitabhängiger Scherversuch: Spannversuch

Durch Ausführung von Spannversuchen können ergänzende Informationen zur Viskoelastizität erhalten werden. Der Spannversuch ist definiert durch:

$$\begin{aligned}\dot{\gamma}_{12}(t) &= 0 \text{ für } t \leq 0 \\ \dot{\gamma}_{12}(t) &= \dot{\gamma}_{12} \text{ für } t \geq 0\end{aligned}\tag{112}$$

Bei dem Spannversuch wird zum Zeitpunkt $t = 0$ eine konstante Scherrate vorgegeben. Als Messergebnis erhält man die Viskosität als Funktion der Zeit. Die Messgröße ist die Schubspannung. Untersucht man ein viskoelastisches Fluid bei sehr geringen Schergeschwindigkeiten, so befindet man sich im linear viskoelastischen Bereich. Bei größeren Schergeschwindigkeiten findet eine strömungsinduzierte Orientierung der Mizellen statt. Ein typischer Spannversuch ist in Abbildung 19 gezeigt.

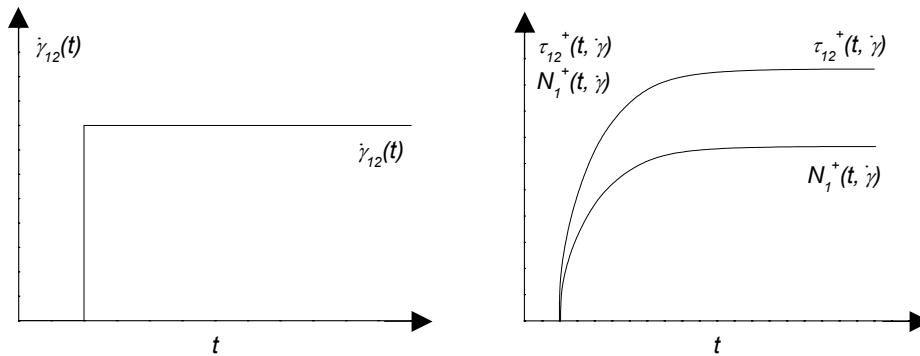


Abbildung 19: Verhalten der Scherrate $\dot{\gamma}_{12}(t)$ [s^{-1}] und das Anlaufverhalten der Schubspannung $\tau_{12}^+(t, \dot{\gamma})$ [Pa] und der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1^+(t, \dot{\gamma})$ [Pa] als Funktion der Zeit t [s].

Die Spannviskosität $\eta^+(t, \dot{\gamma})$ und das Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1^+(t, \dot{\gamma})$ und des zweiten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_2^+(t, \dot{\gamma})$ sind wie folgt definiert:

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{\tau_{12}^+(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}_{12}} \quad (113)$$

$$\Psi_1^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{N_1^+(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}_{12}^2} \quad (114)$$

$$\Psi_2^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{N_2^+(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}_{12}^2} \quad (115)$$

Die im Spannversuch gemessenen rheologischen Materialfunktionen gelten nur für den Fall das $t \geq 0$. Wenn ein Gleichgewichtszustand in den Spannversuchen erreicht wird, gehen die Materialfunktionen, aus den Gleichungen 113, 114 und 115, in die im stetigen Scherversuch bestimmten Materialfunktionen über:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \eta^+(t, \dot{\gamma}) = \eta(\infty, \dot{\gamma}) \quad (116)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} N_1^+(t, \dot{\gamma}) = N_1(\infty, \dot{\gamma}) \quad (117)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} N_2^+(t, \dot{\gamma}) = N_2(\infty, \dot{\gamma}) \quad (118)$$

Bei infinitesimal kleine Scherraten gehen die Gleichungen 116, 117 und 118 über in:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \eta^+(t, \dot{\gamma}) = \eta^+(t, 0) \quad (119)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}) = \Psi_1^+(t, 0) \quad (120)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \Psi_2^+(t, \dot{\gamma}) = \Psi_2^+(t, 0) \quad (121)$$

Die zeitliche Entwicklung der Spannviskosität $\eta^+(t, \dot{\gamma})$ wird im linearen Bereich der Antwortfunktion durch Exponentialgesetze beschrieben, die nur von der Relaxationszeit λ und der Nullviskosität η_0 abhängen. Die Scherrate $\dot{\gamma}_{12}$ wird im Gegensatz zu Gleichung 113 nicht berücksichtigt.

Für den Anstieg der Schubspannung $\tau_{12}^+(t, \dot{\gamma})$ im Spannversuch, nach Anlegen einer konstanten Scherrate $\dot{\gamma}_{12}$, gilt:

$$\tau_{12}^+(t, \dot{\gamma}) = \tau_{12}^+(\infty, \dot{\gamma})(1 - e^{-(t/\lambda_e)^e}) \quad (122)$$

mit $\tau_{12}^+(\infty, \dot{\gamma})$ als Schubspannung bei unendlichen Zeiten und λ_e als universellen Zeitkonstante.

3.2.5 Zeitabhängiger Scherversuch: Relaxation nach Abschalten einer stationären Scherung

Der Relaxationsversuch aus konstanter Scherrate analysiert das lineare und nicht-lineare viskoelastische Verhalten eines gescherten Systems als Funktion der Zeit t unter der Scherrate $\dot{\gamma}_{12} = 0$. Eine in Scherung befindliche Probe wird dazu am Zeitpunkt zum $t = 0$ auf die Scherrate $\dot{\gamma}_{12} = 0$ abgebremst. Der Relaxationsversuch nach Abschalten einer stationären Scherung ist definiert durch:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}_{12}(t) &= \dot{\gamma}_{12} \text{ für } t \leq 0 \\ \dot{\gamma}_{12}(t) &= 0 \text{ für } t \geq 0 \end{aligned} \quad (123)$$

Ein typischer Relaxationsversuch nach Abschalten einer stationären Scherung ist in Abbildung 20 gezeigt.

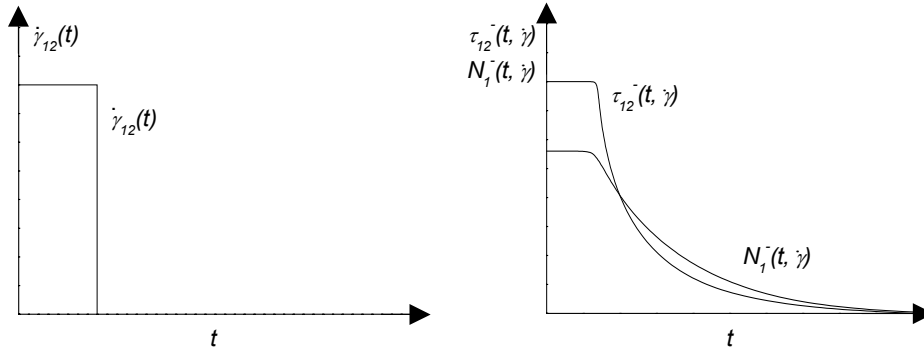


Abbildung 20: Verhalten der Scherrate $\dot{\gamma}_{12}(t)$ [s^{-1}] und die Relaxation der Schubspannung $\tau_{12}^-(t, 0)$ [Pa] und der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1^-(t, 0)$ [Pa] als Funktion der Zeit t [s].

Das Relaxationsverhalten der Viskosität $\eta^-(t, 0)$, des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1^-(t, 0)$ und des zweiten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_2^-(t, 0)$ werden analog dem Spannversuch durch:

$$\eta^-(t, \dot{\gamma}) = \frac{\tau_{12}^-(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}_{12}} \quad (124)$$

$$\Psi_1^-(t, \dot{\gamma}) = \frac{N_1^-(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}_{12}^2} \quad (125)$$

$$\Psi_2^-(t, \dot{\gamma}) = \frac{N_2^-(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}_{12}^2} \quad (126)$$

ausgedrückt. Die im Relaxationsversuch gemessenen rheologischen Materialfunktionen sind nur definiert für den Fall das $t \geq 0$ ist. Für infinitesimal kleine Scherraten gilt:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \eta^-(t, \dot{\gamma}) = \eta^-(t, 0) \quad (127)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \Psi_1^-(t, \dot{\gamma}) = \Psi_1^-(t, 0) \quad (128)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \Psi_2^-(t, \dot{\gamma}) = \Psi_2^-(t, 0) \quad (129)$$

Die zeitliche Entwicklung der Spannviskosität $\eta^-(t, \dot{\gamma})$ wird im linearen Bereich der Antwortfunktion durch Exponentialgesetze beschrieben, die nur von der Relaxationszeit λ und der Nullviskosität η_0 abhängen, aber nicht von der Scherrate $\dot{\gamma}_{12}$. Für die Relaxation der Schubspannung $\tau_{12}^-(t, \dot{\gamma})$ im Relaxationsversuch, nach Abschalten einer konstanten Scherrate $\dot{\gamma}_{12}$, gilt:

$$\tau_{12}^-(t, 0) = \tau_{12}(0, \dot{\gamma}) e^{-(t/\lambda_\varepsilon)^\varepsilon} \quad (130)$$

mit $\tau_{12}^-(0, \dot{\gamma})$ als Schubspannung unter Scherung und λ_ε als universellen Zeitkonstante.

3.2.6 Rheologische Transformationen

Die Daten aus dem Relaxations- und Oszillationstests, die im LVE-Bereich gemessen worden sind, lassen sich über sogenannte Konversion ineinander umrechnen. Dies erfolgt mit einem speziellen Software-Auswerteprogramm welches in der Rheometrics Software RSI Orchestrator integriert ist. Die RSI Orchestrator Transformationsmethoden variieren in Abhängigkeit vom gemessenen und transformierten Datentyp. Dabei kommen sowohl empirische als auch exakte Transformationsmethoden zur Anwendung.

In Abbildung 21 ist eine graphische Veranschaulichung der in den Transformationsfunktionen verwendeten Abläufe und Methoden dargestellt.

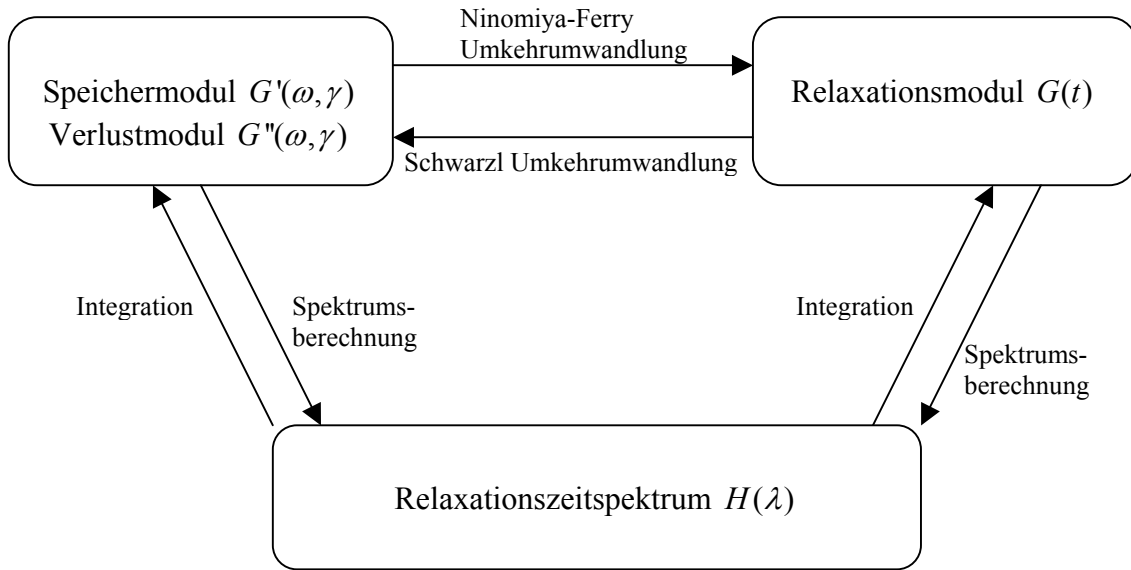


Abbildung 21: Relationen zwischen den dynamischen Moduln $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ mit dem Relaxationsmodul $G(t)$ und allen drei Materialfunktionen mit dem Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$.

Die dynamischen Moduln $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ können aus dem Relaxationsmodul $G(t)$ durch Fourier Transformation erhalten werden:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin(\omega t) dt \quad (131)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos(\omega t) dt \quad (132)$$

Die entsprechende Gleichung für die Umwandlung der dynamischen Moduln $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ in das Relaxationsmodul $G(t)$ ist wie folgt definiert [111]:

$$G(t) = (2/\pi) \int_0^{\infty} (G'/\omega) \sin(\omega t) d\omega = (2/\pi) \int_0^{\infty} (G''/\omega) \cos(\omega t) d\omega \quad (133)$$

Der Relaxationsmodul $G(t)$ kann durch eine Näherungsformel aus den beiden Moduln $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ abgeleitet werden. Die entsprechende numerische Konvertierungsformel (Gleichung 134) wurde von Schwarzl [112] ausgearbeitet.

$$G(t) \cong G'(\omega) - 0,496G''(\omega/2) + 0,065\{G'(\omega/2) - G'(\omega/4)\} + \\ 0,073\{G'(\omega) - G'(\omega/2)\} + 0,111\{G'(2\omega) - G'(\omega)\} + 0,030\{G'(16\omega) - G'(8\omega)\} + \\ 0,007\{G'(64\omega) - G'(32\omega)\} + \dots \quad (134)$$

mit $\omega = 1/t$. Der absolute Fehler dieser Näherung liegt bei $\pm 0,014G'(\omega)$. Die Gleichung 134 enthält Grenzen für den relativen Fehler welcher für große Werte von $\tan \delta$ zwischen $-\infty$ und $+\infty$ tendiert. Für kleine Werte von $\tan \delta$ lässt sich die Gleichung 134 wie folgt vereinfachen [112]:

$$G(t) \cong G'(\omega) - 0,566G'(\omega/2) + 0,203G''(\omega) \quad (135)$$

Diese Gleichung basiert auf eine Methode die von Ninomiya und Ferry [113] vorgeschlagen wurde.

Die Umrechnung des Relaxationszeitspektrums $H(\lambda)$ in die drei Materialfunktionen $G(t)$, $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ erfolgt durch Integration der Gleichungen 136 bis 138 [66]:

$$G(t) = G_0 - \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \cdot e^{-t/\lambda} \cdot d\ln \lambda \quad (136)$$

$$G'(\omega) = G_0 - \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \quad (137)$$

$$G''(\omega) = G_0 - \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \quad (138)$$

3.3 Transmissions-Elektronenmikroskopie [31, 114]

Das Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) erzeugt ein Durchlicht-Elektronenbild einer dünnen Probe mit einer Vergrößerung von 100 bis ungefähr 500000 und einem Auflösungsvermögen von etwa 0,2 nm.

Mittels TEM erhält man hochaufgelöste Bilder unterschiedlicher Tensidstrukturen.

3.3.1 Aufbau der Apparatur

In Abbildung 22 ist der schematische Aufbau eines Elektronenmikroskops dargestellt.

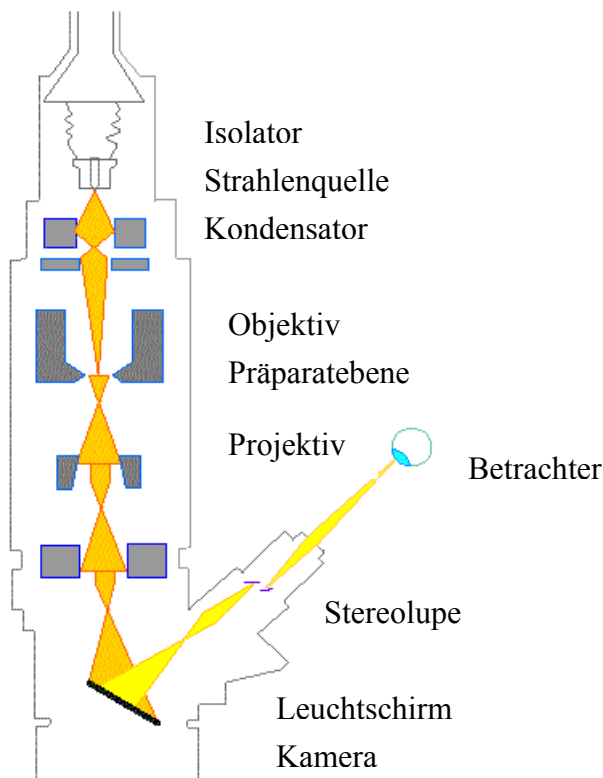


Abbildung 22: Schematische Aufbau eines Elektronenmikroskops

Der Elektronenstrahl wird durch eine stromdurchflossene und dadurch aufgeheizte, haarnadelförmig gebaute Kathode erzeugt und durch eine an eine Anode angelegte Hochspannung abgesaugt. Diese Beschleunigungsspannung beträgt größenordnungsmäßig 50-150 kV. Je höher sie ist, desto geringer ist die Wellenlänge der Elektronenstrahlung und desto höher das Auflösungsvermögen. Allerdings wird die Auflösung in der Elektronenmikroskopie weniger durch diesen Faktor als vielmehr durch die Qualität der

Linsensysteme, vor allem aber durch die Herstellungstechnik des Präparats begrenzt. Moderne Geräte erreichen Auflösungen von 0,2-0,3 nm bei biologischen Objekten sind aber nur selten Auflösungen unter 2 nm zu erreichen.

Der beschleunigte Elektronenstrahl tritt durch eine Bohrung am Boden der Anode hindurch, und sein Weg kann nunmehr analog dem eines Lichtstrahls im Lichtmikroskop verfolgt werden. Die Linsensysteme bestehen aus stromdurchflossenen Spulen, die um sich herum ein elektromagnetisches Feld erzeugen.

Der Strahl wird als erstes durch einen Kondensor gebündelt. Er tritt dann durch das Objekt hindurch, an dem er partiell abgelenkt wird. Der Grad der Ablenkung hängt von der Elektronendichte der Atome im Präparat ab. Je höher deren Atommasse ist, desto stärker ist die Ablenkung. Da biologische Objekte zum überwiegenden Teil aus Atomen niedriger Ordnungszahlen (C, H, N, O) bestehen, erzeugen sie einen nur geringen Kontrast. Die Präparate müssen daher in der Regel durch spezielle Kontrastmittel (Schwermetalle) behandelt werden und dürfen nicht dicker als 100 nm sein, denn durch Elektronenabsorption wird die Temperatur erhöht. Die wiederum kann zur Zerstörung des Objekts führen. Im Elektronenmikroskop können grundsätzlich keine lebenden Objekte beobachtet werden.

Nach Durchtritt durch das Objekt, werden die gestreuten Elektronen von einem Objektiv gesammelt; es entsteht dadurch ein Zwischenbild, das anschließend durch ein weiteres Linsensystem (hier Projektiv genannt) nachvergrößert wird. Das dabei entstehende Bild wird auf einem fluoreszierenden Schirm sichtbar gemacht oder auf photographischem Film dokumentiert. Elektronenmikroskopische Bilder sind stets schwarz-weiß. Der Schwärzungsgrad (Grauschattierungen) spiegelt die Elektronendichte (= Atommassenunterschiede) im durchstrahlten Präparat wieder.

Für kolloidale Systeme sind spezielle Präparationstechniken entwickelt worden, um Emulsionen und Dispersionen strukturell untersuchen zu können.

3.3.2 Probenpräparation [114]

In diesem Kapitel werden die beiden angewendeten Verfahren zur Probenpräparation für das TEM diskutiert.

Bevor die Proben in einem TEM untersucht werden können, müssen sie präpariert werden. Der Probenträger für das TEM besteht aus einem Kupfernetz (ca. 50 μm dick), mit einem Durchmesser von 3 mm (Abb.23).

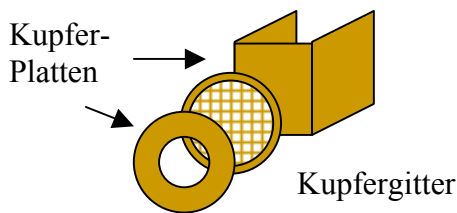


Abbildung 23: Kupfernetz [115]

3.3.2.1 Oberflächenabdrücke

Dieses Verfahren beruht darauf, dass Kohlenstoff auf das Objekt aufgedampft und der entstandene Abdruck des Objekts anschließend untersucht wird. Der Kohlenstoff wird hierbei im Lichtbogen zerstäubt und kondensiert anschließend auf der Objektoberfläche.

Das getrocknete Probenmaterial, wird bei diesem Verfahren mit der interessierenden Oberfläche nach oben in den Bedampfer gebracht. Nachdem ein Vakuum in dem Bereich $\leq 10^{-4}$ Pa erreicht ist, wird die Probe mit Platin bedampft. Direkt nach Aufbringen der Metallschicht, wird die gesamte Probe mit einer 5 nm – 20 nm dicken Kohlenstoffschicht versehen. Diese Verstärkungsschicht trägt die unterschiedlich dicke Metallschicht, die mit der Probe in Kontakt ist. Die Probe mit dem auf ihrer Oberfläche haftenden Abdruck, wird auf eine Wasseroberfläche abgeflottet und dann in ein Ablösebad überführt.

Gängige Ablöser sind Natriumhypochloritlösung, Wasserstoffperoxid und Chromsäurelösungen. Nach Ablösen wird der Oberflächenabdruck mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und auf ein Kupfernetz aufgebracht. Nach der Präparation ist die Probe für die Untersuchung im TEM vorbereitet.

Eine weitere Methode zur Probenvorbereitung ist die Gefrierbruchtechnik.

3.3.2.2 Gefrierbruchtechnik

Die Präparationstechnik des Gefrierbruchs versucht, das Objekt sehr schnell einzufrieren, zu brechen und vom Gefrierbruch dann analog einen Kohleabdruck anzufertigen. Das schnelle Einfrieren des Tropfens mit hoher Abkühlgeschwindigkeit erfolgt durch flüssigen Stickstoff. Anschließend wird die Probe mittels spezieller Vorrichtungen im Vakuum gebrochen. Die frischen Bruchstellen werden im Hochvakuum absublimiert und anschließend erwärmt. Der Kohlehüllenabdruck wird in einer speziellen Aufdampfapparatur angefertigt.

Die Präparatkapsel besteht aus zwei dünnen Metallplättchen. Zwischen diesen ist das Präparat eingeklemmt, das eine maximale Dicke von 0.2 mm nicht überschreiten sollte. Später werden die Platten auseinander geklappt. Die Hochdruckgefrieremethode nützt den Umstand, dass sich Wasser beim Kristallisieren ausdehnt, da kristallines Eis ein etwas größeres Volumen einnimmt als flüssiges Wasser. Der hohe Druck wirkt dieser Ausdehnung entgegen, und erschwert somit die Kristallisation.

Für eine Betrachtung der Probe im TEM (Transmissionselektronenmikroskop) kann die Gefrierätz-Replica-Technik angewandt werden. Dazu überführt man die gefrorene Probe ins Hochvakuum. Mit einem Bügel werden die zwei Metallplatten auseinander geklappt, wobei das Material bevorzugt an bestimmten „Sollbruchstellen“ z.B. zwischen den beiden Bilayern der Membranen bricht.

Die folgende "Ätzung" ist ein passiver Vorgang. Chemisch gesehen handelt es sich dabei um eine Sublimation des gefrorenen Wassers in und außerhalb der aufgebrochenen Zellen.

Ein Temperaturoptimum liegt hierfür bei -110 °C. Die Bruchfläche wird anschließend erst mit Platin (unter einem Winkel von 45°, Dicke ca. 2 nm) und danach mit Kohle (senkrecht von oben, Dicke ca. 20 nm) bedampft.

Die dünne aufgedampfte Schicht, die man als Replica bezeichnet, wird vom ursprünglichen Probenmaterial gereinigt (dazu kann man beispielsweise die Probe mit der Replica in Schwefelsäure legen, was die Probe auflöst) und kann, da nun durchstrahlbar, im TEM betrachtet werden. Der dreidimensionale Eindruck entsteht durch die „Schwermetallschatten“ (bedingt durch das schräge Bedampfen), da an diesen Stellen der Replica viel mehr Wechselwirkungen mit dem Elektronenstrahl stattfinden als an solchen, die nur aus Kohlenstoff bestehen.

3.4 Herstellung der Tensidformulierungen

Auf der Basis des nichtionischen Tensid Myristyldimethylaminoxid (MDMAO) wurden wässrige Lösungen hergestellt, die als saure Gelreiniger für vertikale Oberflächen in der Praxis zum Einsatz kommen.

Das Aminoxid wurde dabei mit unterschiedlichen anorganischen Säuren und Salzen kombiniert und anschließend mittels rheologischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen und mit theoretischen Modellen charakterisiert.

Alle Tensidformulierungen wurden mit destilliertem Wasser zubereitet und anschließend 2 Tage zum Herstellen des Gleichgewichts stehen gelassen. Die Tensidsysteme waren homogen, transparent und frei von Luftblasen.

Wichtig für die Herstellung der Systeme ist die Reihenfolge der Einwaage.

3.1.1 Tensidformulierung I

Myristyldimethylaminoxid und destilliertes Wasser wurden vorgelegt und bei Raumtemperatur homogen vermischt. Der pH-Wert wurde anschließend mit Salpetersäure auf 3,5 eingestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung Formulierung I

Myristyldimethylaminoxid	15 % (WS 4,5 %)
HNO ₃	pH = 3,5
Wasser	auf 100 %

Prozentangaben sind Gew.-%

Die Charakterisierung der Tensidformulierung I erfolgte mit rheologischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen und mit Hilfe des Maxwell- und Giesekus-Modell.

3.1.2 Tensidformulierung II

Myristyldimethylaminoxid, destilliertes Wasser und Natriumnitrat wurden vorgelegt und bei Raumtemperatur homogen vermischt. Der pH-Wert wurde mit Salzsäure auf 3,6 eingestellt.

Tabelle 3: Zusammensetzung Formulierung II

Myristyldimethylaminoxid	3,5 % (WS 1,05 %)
NaNO ₃	0,4 %
HCl	pH = 3,6
Wasser	auf 100 %

Prozentangaben sind Gew.-%

Die Charakterisierung der Tensidformulierung II erfolgte rheologisch, elektronenmikroskopisch und mit Hilfe des Maxwell- und Giesekus-Modells.

3.1.3 Tensidformulierung III

Myristyldimethylaminoxid und destilliertes Wasser wurden vorgelegt und bei Raumtemperatur homogen vermischt.

Tabelle 4: Zusammensetzung Formulierung III

Myristyldimethylaminoxid	3,5 % (WS 1,05 %)
Wasser	auf 100 %

Prozentangaben sind Gew.-%

Die Charakterisierung der Tensidformulierung III erfolgte durch den Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den erhaltenen Rheogrammen.

3.1.4 Tensidformulierung IV

Myristyldimethylaminoxid und destilliertes Wasser wurden vorgelegt und bei Raumtemperatur homogen vermischt. Der pH-Wert wurde mit HCl auf 3,6 eingestellt.

Tabelle 5: Zusammensetzung Formulierung IV

Myristyldimethylaminoxid	3,5 % (WS 1,05 %)
HCl	pH = 3,6
Wasser	auf 100 %

Prozentangaben sind Gew.-%

Die Charakterisierung der Tensidformulierung IV erfolgte elektronenmikroskopisch und rheologisch.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil der Diskussion werden elektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Tensidformulierungen mit den entsprechenden rheologischen Ergebnissen verglichen und diskutiert.

Im Anschluss wurden mit Hilfe von zwei ausgewählten Tensidsystemen das Maxwell- und das Giesekus-Modell für viskoelastische Tensidsysteme im linearen und nicht-linearen viskoelastischen Bereich diskutiert. Der Vergleich des linearen und nicht-linearen Bereichs der Materialantwort, als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Oszillationsfrequenz ω , erfolgte mit der Cox-Merz-, der Yamamoto-, der Gleißle-Spiegel- und mit der Laun-Relation.

Parallel dazu wird der Einfluss der Tensidaggregate auf das rheologische Verhalten der Tensidformulierungen diskutiert.

Die rheologischen Untersuchungen umfassen Deformations-, Frequenzoszillations-, Relaxations-, Spann- und Scherratenversuche.

4.1. Auswahlkriterien zur Untersuchung geeigneter Tensidsysteme

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass sich unterschiedliche Viskositäten ergeben, wenn man langkettige Aminoxide mit verschiedenen Mineralsäuren und Elektrolyten vermischt [17, 57].

Die in der Dissertation betrachteten Aminoxidsysteme sind aus einer Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten, sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch bezüglich der Konzentrationsverhältnisse sorgfältig ausgesucht worden.

In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die in Vorversuchen erstellten Kombinationen von Tensidmolekülen und assoziierten Molekülen (Elektrolyt, Säure) dargestellt.

Tabelle 6: Tensid-Gegenion-Systeme, die in Vorversuchen untersucht wurden.

Tensid [Gew.-%]	Gegenion		
	Elektrolyt [Gew.- %]		Säure
Myristyldimethylaminoxid	3,5 %	---	---
		---	Phosphorsäure pH = 3 - 6
		---	Salpetersäure pH = 3 - 6
		---	Salzsäure pH = 3 - 6
		Natriumnitrat	Salzsäure
		0,1 % - 0,8 %	pH = 3 - 6
		Natriumnitrat	Phosphorsäure
		0,1 % - 0,8 %	pH = 3 - 6
		Natriumchlorid	Salzsäure
		1 % - 12 %	pH = 3 - 6
		Natriumchlorid	Salpetersäure
		1 % - 12 %	pH = 3 - 6
Myristyldimethylaminoxid	15 %	---	Salpetersäure
		---	pH = 3 - 6
		---	Phosphorsäure pH = 3 - 6
		Natriumnitrat	Phosphorsäure
		0,1 %	pH = 3 - 6
		Natriumnitrat	Salzsäure
		0,1 % - 0,8 %	pH = 3 - 6
		Natriumnitrat	Amidoschwefel-
Lauryldimethylaminoxid	2 %	0,5 % – 4 %	säure pH = 3 - 6

Für jedes vorgestellte Tensid-Gegenion-System ist das rheologische Verhalten in Deformationsoszillations- und Frequenzoszillationsversuchen, sowie in Scherratenversuchen untersucht worden.

Bei der Auswahl der Tensid-Gegenion-Systeme für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde darauf geachtet, dass die Formulierung aus nur wenigen Komponenten bestand, so dass ein Zusammenhang zwischen Struktur und Additiv hergestellt werden konnte.

Bei den Tensidsystemen für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen handelt es sich um die in Tabelle 7 ausgewählten Systeme.

Tabelle 7: Tensid-Gegenion-Systeme für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen

Tensidformulierung	Tensid	Gegenion	
	[Gew.- %]	Elektrolyt	Säure
I	Myristyldimethylaminoxid	---	Salpetersäure
	15 %		pH = 3,3
II	Myristyldimethylaminoxid	Natriumnitrat	Salzsäure
	3,5 %	0,4 %	pH = 3,6
III	Myristyldimethylaminoxid	---	---
	3,5 %		
IV	Myristyldimethylaminoxid	---	Salzsäure
	3,5 %		pH = 3,6

Zielsetzung der Diskussion in Kapitel 4.2 ist es, einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Tensidformulierung und den daraus erwachsenen Strukturen zu finden.

Dabei wurden die elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit dem Verhalten in den Scherratenversuchen und in den Oszillationsversuchen verglichen.

Ein recht ungewöhnliches viskoelastisches Verhalten wurde in Gegenwart von Salpetersäure beobachtet. Die Lösungen wurden bei einem pH-Wert von 3,5 gelartig, oder zogen beim Ausgießen Fäden, was auf hohe elastische Anteile hinweist.

In Abbildung 24 ist der Viskositätsverlauf einer 3,5 Gew.-% Myristyldimethylaminoxid Formulierung in Abhängigkeit des pH-Werts bei zugesetzter Salpetersäure dargestellt.

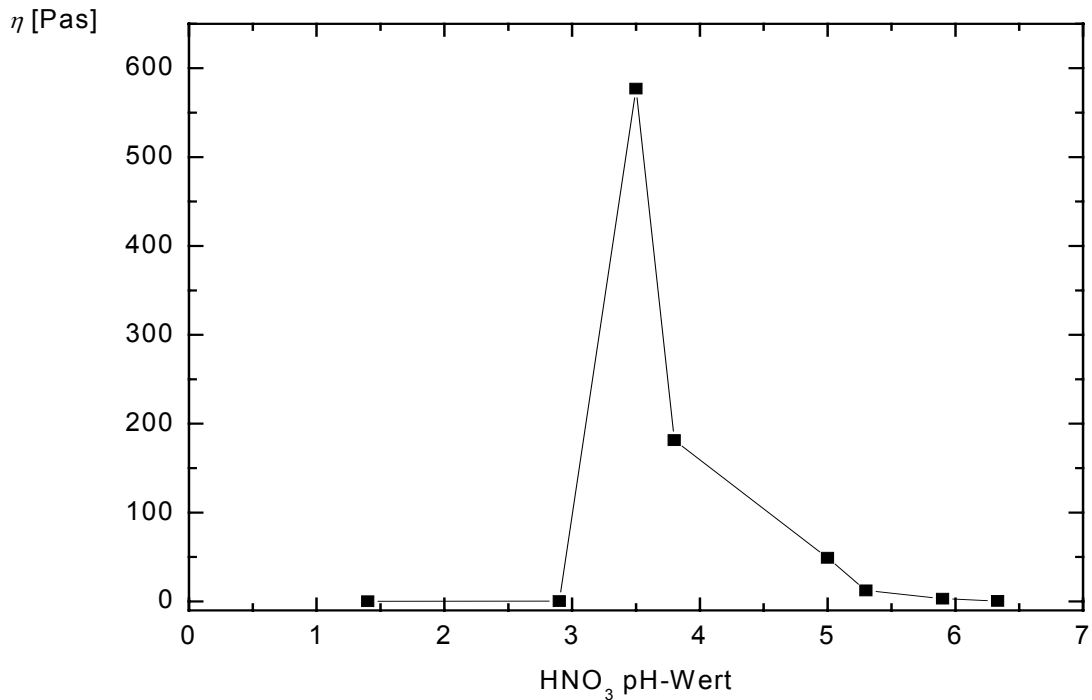


Abbildung 24: Auftragung der Scherviskosität $\eta(\dot{\gamma} \approx 10 \text{ s}^{-1})$ für eine 3,5 Gew.-% Myristyldimethylaminoxid Formulierung bei 20 °C als Funktion des pH-Werts bei zugesetzter Salpetersäure.

Die Viskosität nimmt mit sinkenden pH-Wert, d.h. mit steigender HNO₃ Konzentration zu, passiert ein Maximum bei pH = 3,5 und nimmt dann wieder stark ab. In der Nähe und am Viskositätsmaximum zeigt die Formulierung Viskoelastizität. Das viskoelastische Verhalten von Tensidformulierungen kann mit Hilfe des Maxwell-Elements näher beschrieben und charakterisiert werden.

Allerdings wird nur am Viskositätsmaximum bei einem pH-Wert von 3,5 ein ideales Maxwell-Element gefunden, was diese Tensidformulierung für weitere Untersuchungen interessant macht.

Vergleichsmessungen mit 0,4 Gew.-% Natriumnitrat in Gegenwart von Salzsäure zeigten, dass auch hier ein ähnliches viskoelastisches Verhalten zu beobachten ist [17].

In Abbildung 25 ist der Viskositätsverlauf einer mit Salzsäure auf pH = 3,6 eingestellten 3,5 Gew.-% Myristyldimethylaminoxid Formulierung als Funktion des zugesetzten Elektrolyten NaNO₃ dargestellt.

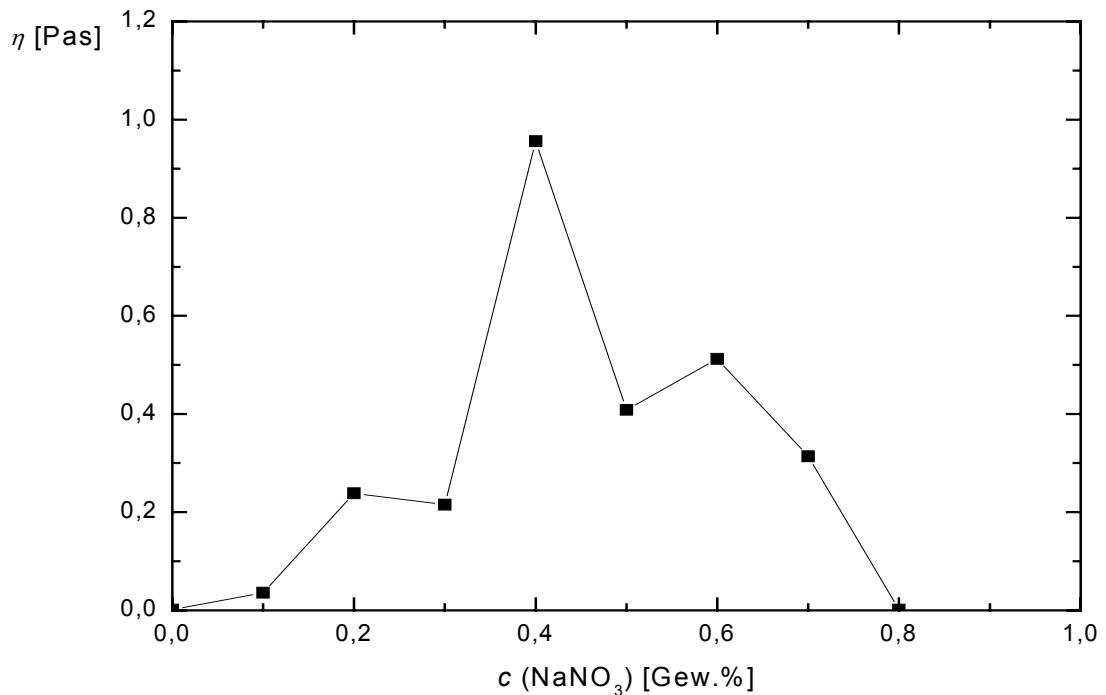


Abbildung 25: Auftragung der Viskosität $\eta(\dot{\gamma} \approx 10 \text{ s}^{-1})$ für eine mit Salzsäure auf pH = 3,6 eingestellten 3,5 Gew.-% Myristyldimethylaminoxid Formulierung bei 20 °C als Funktion der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten NaNO₃.

Der Viskositätsverlauf in Abhängigkeit von der NaNO₃ Konzentration zeigt, das in Abbildung 25 wiedergegebene Verhalten. Dieser Verlauf zeigt das typische Viskositätsverhalten einer Tensidformulierung bei Zusatz von Elektrolyt [2, 47-49]. Die Viskosität nimmt mit steigender NaNO₃ Konzentration zu, passiert ein Maximum bei 0,4 Gew.-% NaNO₃ und nimmt dann wieder stark ab.

Die Viskositätszunahme bei steigender Elektrolytkonzentration ist leicht zu verstehen. Infolge der erhöhten Ionenstärke erniedrigt sich die elektrostatische Abstoßung zwischen den hydrophilen Kopfgruppen und die Mizellen können von der Kugelgestalt zu Stäbchen

übergehen. Wenn in der Lösung bereits Stäbchen vorlagen, so wird mit steigender Elektrolytkonzentration die intermizellare Wechselwirkung vermindert und die Stäbchen können zu größeren Längen anwachsen. Schließlich kann es zum Überlappen der Rotationsvolumina und damit zu den Änderungen des rheologischen Verhaltens kommen. Bei der Erklärung für die Abnahme der Viskosität bei größer werdender Elektrolytkonzentration [116] muss die Zeitkonstante τ_0 mit einbezogen werden. Aus der Kinetik der Mizellbildung ist bekannt, dass Mizellen ständig verschwinden und an anderer Stelle wieder neu gebildet werden. Dieser Prozess ist durch den langsamen Relaxationseffekt charakterisiert, dessen Zeitkonstante mit der Lebensdauer der Mizellen verbunden ist. Wenn diese Lebensdauer kürzer wird als die Zeitkonstante τ_0 , dann kann diese nicht mehr die Viskosität der Lösung bestimmen. Das hängt damit zusammen, dass dann mechanische Spannungen im System oder Orientierungen über die Dynamik der Mizellbildung und nicht über die Rotation der Stäbchen abgebaut werden können. Elektrolytzusatz bewirkt bei viskoelastischen Tensidformulierungen eine Verkürzung der langen Relaxationszeit. Die Ursache dieser Verkürzung der Lebensdauer besteht darin, dass der Aufbau und Zerfall der Mizellen normalerweise immer über Einzelschritte erfolgt, bei denen Tensidmoleküle angelagert oder abgegeben werden. Dabei spielen Koaleszenz und Kollisionen zwischen den Mizellen bei kleinen Ionenstärken auf Grund der starken Abstoßung keine Rolle. Eine zunehmende Elektrolytkonzentration begünstigt diese Prozesse infolge der Verminderung der elektrostatischen Abstoßung, so dass die Lebensdauer schließlich kürzer werden kann als die Orientierungszeit. Bei genügend hoher Elektrolytkonzentration fällt die Einstellung des mizellaren Gleichgewichts auf wenige ms ab. Eine solche Lösung kann daher niemals eine hohe Viskosität oder Elastizität bei langsamer Einwirkung haben.

Auch bei dieser Formulierung sind in der Nähe des Viskositätsmaximums viskoelastische Eigenschaften zu beobachten. Die Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften durch das Maxwell-Element erfolgt bei dieser Formulierung nur am Viskositätsmaximum bei 0,4 Gew.-% NaNO_3 .

Das Phänomen der Viskoelastizität bei den Tensidformulierungen I (MDMAO- HNO_3) und II (MDMAO- NaNO_3 -HCl) wird in Kapitel 4.3.3 und 4.3.4 detaillierter geprüft.

Zusätzlich wurde eine wässrige Lösung von Myristyldimethylaminoxid (3,5 Gew.-%) untersucht und anschließend die gleiche Formulierung mit Salzsäure angesäuert. Das soll Informationen über die Struktur des unprotonierten und des protonierten MDMAO liefern. Im Anschluss wurden die Ergebnisse miteinander verglichen und die Strukturzusammenhänge diskutiert.

4.2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen und Rheologische Untersuchungsmethoden der Tensidformulierungen I-IV

In der Ergebnisdiskussion werden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit den rheologischen Untersuchungen verglichen. Dabei soll die Elektronenmikroskopie direkte Informationen über die Mikrostruktur des Systems liefern und die Rheologie Hinweise auf das dynamische Verhalten der Systeme geben.

Hier werden Tensidsysteme vorgestellt, die aus Kugelmizellen, aus verschlauften Stäbchenmizellen und aus verschiedenen lamellaren Strukturen aufgebaut sind.

Die Tensidsysteme sind alle optisch transparent und homogen und sie enthalten nur wenige Gewichtsprozent eines Tensids oder anderer Additive.

4.2.1 Tensidformulierung I: MDMAO-HNO₃

Zusammensetzung: 15,0 Gew.-% MDMAO (WS 4,5 %)

Einstellung auf einen pH-Wert von 3,3 mit HNO₃

Rest H₂O auf 100 %

Die viskoelastischen Eigenschaften dieser Formulierung mit 15,0 Gew.-% MDMAO und einem pH-Wert von 3,3 sind so stark ausgeprägt, dass man ein Glas mit der Formulierung um 180° drehen kann, ohne dass die Lösung sofort sichtbar zu fließen beginnt (Abb.26). Das System ist transparent und erinnert in seiner Konsistenz an einen „Wackelpudding“.



Abbildung 26: Transparente Tensidformulierung I; das Gefäß befindet sich in der „up-side-down“-Position zur Demonstration der Geleigenschaften. Das Gel besteht aus 85 Gew.-% Wasser. Der pH-Wert wurde mit HNO_3 auf 3,5 eingestellt. Als Tensid wurden 15 Gew.-% Myristyldimethylaminoxid (MDMAO) verwendet.

Setzt das Fließen dann ein, handelt es sich nicht um einen gleichmäßigen Fließvorgang. Das Gefäß wird vielmehr schubweise entleert. Es ist sogar möglich, die Lösung wieder in das Gefäß zurückschwingen zu lassen, indem man es schnell wieder mit der Öffnung nach oben dreht (Abb. 27).

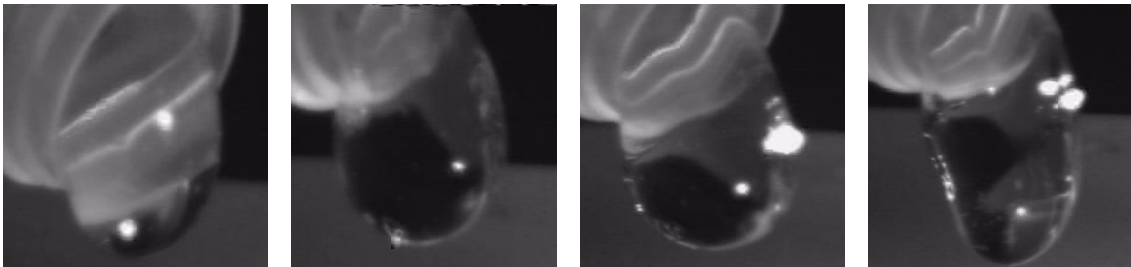


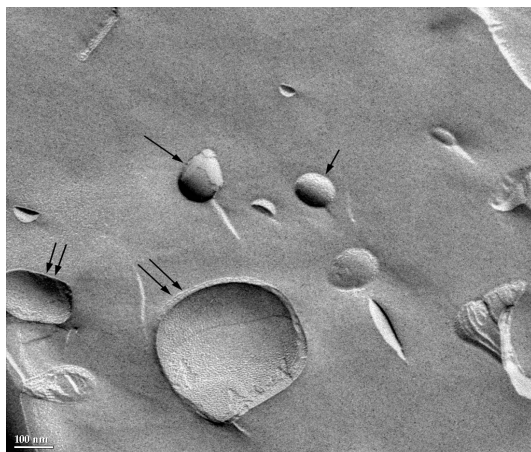
Abbildung 27: Schubweise Entleerung des Gefäßes und anschließendes Zurückschwingen der Tensidformulierung I (MDMAO- HNO_3).

Die viskoelastische Tensidformulierung I besitzt keine Fließgrenze. Dies ist leicht zu beobachten, da sich die im System vorhandenen Luftblasen, in der unbewegten Lösung langsam nach oben bewegen [117].

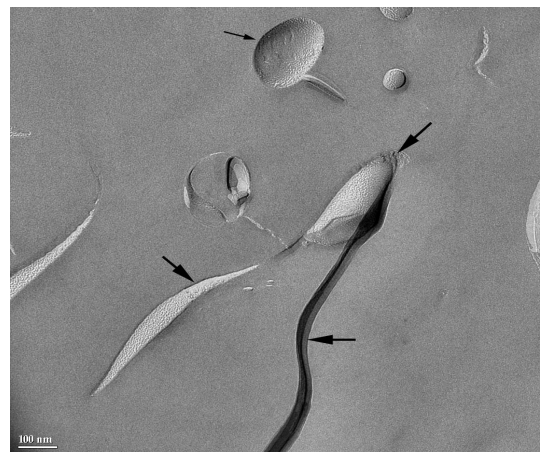
4.2.1.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung I

Durch Transmissions-Elektronenmikroskopie nach Probenpräparation mit Hilfe der Gefrierbruchtechnik, konnte gezeigt werden, dass in der MDMAO-HNO₃ Tensidformulierung ein- und multilamellare Vesikel vorliegen.

Solche Aufnahmen sind in Abbildung 28 dargestellt. Aus den Aufnahmen 28 a/b geht hervor, dass bei der angegebenen Zusammensetzung MDMAO-Wasser-HNO₃ die Vesikel weit auseinanderliegen und nicht dicht gepackt sind. Die geringe Vesikelkonzentration, und die für Vesikel untypischen rheologischen Eigenschaften, sprechen für Verunreinigungen der Tensidformulierung.



a)



b)

Abbildung 28 a/b: Gefrierbruch-Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung I (MDMAO-HNO₃).

Die Durchmesser der Vesikel liegen im Bereich zwischen 100 und 500 nm. Neben den Vesikeln konnten auch grosse Membranen beobachtet werden (Abb.28 b Pfeile). Dabei sind die mit einem Doppelpfeil gekennzeichneten Vesikel in Abbildung 28 a bei der Gefrierbruch-Probenvorbereitung aus der Bruchebene herausgerissen worden. Die mit einem einzelnen Pfeil in Abbildung 16 a gekennzeichneten Vesikel befinden sich hingegen innerhalb der Bruchebene.

4.2.1.2 Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung I

Von der Tensidformulierung I (MDMAO-HNO₃) wurden sowohl schergeschwindigkeits-gesteuert Messungen, als auch ein Deformations- und Frequenztest durchgeführt.

Die Messwerte der ersten Normalspannungsdifferenz N_I werden dabei um den Trägheitseinfluss korrigiert (siehe Abschnitt 7.2.1). Daraus ergibt sich, dass bei der Bestimmung der ersten Normalspannung N_I die Korrektur $(N_I)_k$ zu dem experimentell gemessenen Wert addiert werden muss.

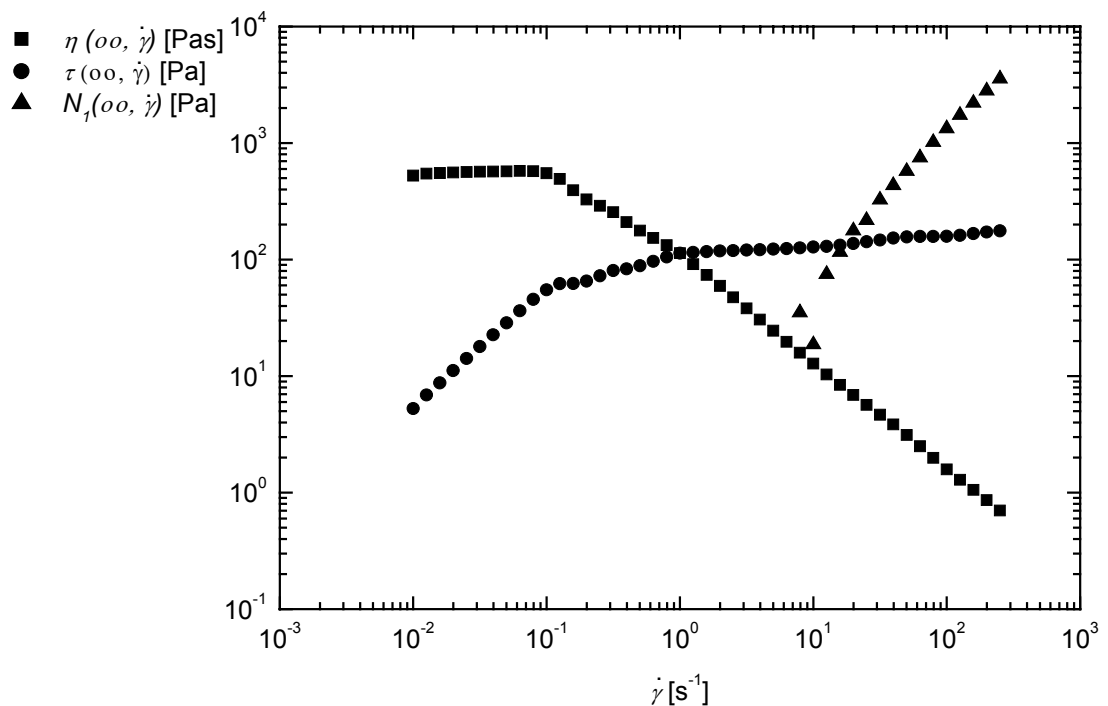


Abbildung 29: Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa], Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ [Pas] und die erste Normalspannungsdifferenz $N_I(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa] als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] ($T = 20$ °C, MDMAO-HNO₃).

Um die viskosen und die elastischen Spannungen direkt miteinander vergleichen zu können, ist in der Abbildung 29 neben dem Verlauf der Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$, der Verlauf der Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ (viskoser Anteil) und der ersten Normalspannungsdifferenz $N_I(\infty, \dot{\gamma})$ (elastischer Anteil) aufgetragen.

Während bei sehr geringen Geschwindigkeitsgefällen die viskoelastische Tensidformulierung überwiegend viskos und das Messen der elastischen Komponente vernachlässigbar ist, ist dies bei höheren Geschwindigkeitsgefälle genau reziprok.

Man erkennt, dass bereits bei relativ geringen Schergeschwindigkeiten ($\dot{\gamma} \cong 10 \text{ s}^{-1}$) die elastische Kraft, dargestellt durch die erste Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$, größer wird als die Schubspannung τ .

Die hohe Nullviskosität von $\eta_0 = 577 \text{ Pas}$ und die vorhandenen elastischen Anteile in der Lösung, weisen zum einen auf ein temporäres Netzwerk hin und können zum anderen auch durch Vesikel verursacht werden.

Die wesentlich geringere Viskosität der Tensidformulierung bei höheren Schergeschwindigkeiten ergibt sich aufgrund der dominierenden hydrodynamischen Kräfte im System und der strömungsinduzierten Orientierung der Mizellaggregate in der Lösung.

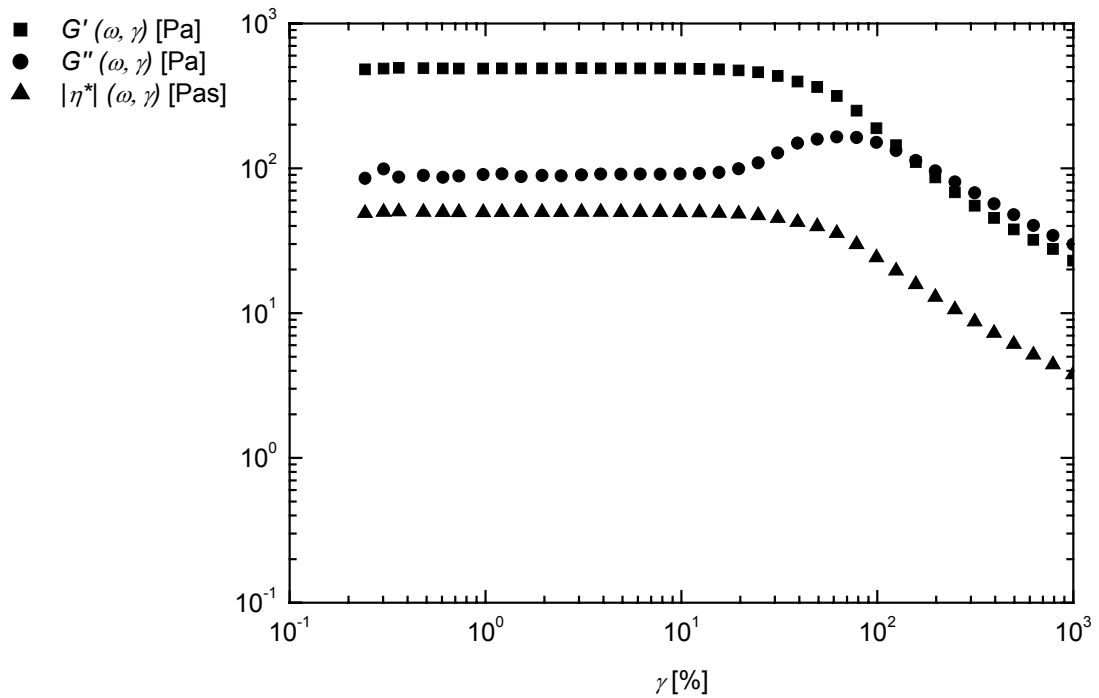


Abbildung 30: Speichermodul $G'(\omega, \gamma) [\text{Pa}]$, Verlustmodul $G''(\omega, \gamma) [\text{Pa}]$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma) [\text{Pa}]$ als Funktion der Deformation γ ($\omega = 10 \text{ rad/s}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, MDMAO- HNO_3).

In Abbildung 30 ist der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ als Funktion der Deformation γ dargestellt. Die Werte für den Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, den Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ fallen bei einer kritischen Grenzamplitude von $\gamma_L = 50 \%$ steil ab. Für Amplituden kleiner als $\gamma_L = 50 \%$ bleiben die Module und der Betrag der komplexen Viskosität auf einem konstant hohen Plateauwert, d.h. die Netzwerkstruktur der Messprobe bleibt stabil und die Module und der Betrag der komplexen Viskosität sind unabhängig von der Belastung.

Für Amplituden, die größer als die Grenzamplitude sind, wird der linear-viskoelastische Bereich überschritten und es treten Orientierungseffekte auf. In diesem Frequenzbereich ($\omega = 10 \text{ rad/s}$) verfügt die Formulierung über mehr elastische als viskose Anteile.

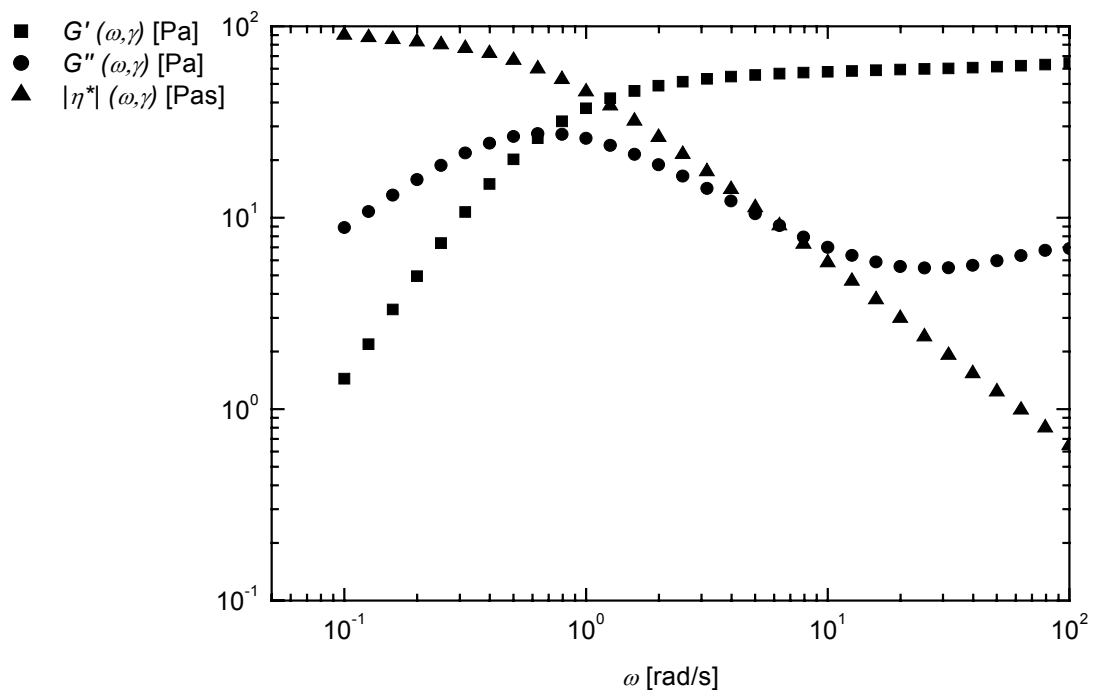


Abbildung 31: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pas] als Funktion der Kreisfrequenz ω [rad/s] ($\gamma = 10 \%$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, MDMAO- HNO_3).

In Abbildung 31 ist das frequenzabhängige Verhalten des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$, des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$ und des Betrags der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ im linear-viskoelastischen Bereich der Probe für eine Deformation von $\gamma = 10\%$ dargestellt.

Der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ liegt bei niedrigen Kreisfrequenzen ω unterhalb des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$. Mit steigender Kreisfrequenz wächst $G'(\omega, \gamma)$ stärker als $G''(\omega, \gamma)$ und erreicht bei hohen Kreisfrequenzen \square den Wert des frequenz-unabhängigen Schermoduls G_0 .

Der Kehrwert der Kreisfrequenz ω , bei der sich $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ schneiden, ist gleich der Strukturrelaxationszeit $\lambda = 1,05$ s. Die komplexe Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ verläuft im Bereich niedriger Kreisfrequenzen \square horizontal, d.h. auf einem konstanten Niveau, von dem man auf die Nullviskosität η_0 der Tensidformulierung schließen kann.

Die viskoelastischen Eigenschaften des verdünnten Tensidsystems sind auf eine Vernetzung von Stäbchenmizellen zurückzuführen. Dabei sind die Vernetzungspunkte ausschlaggebend für die elastischen Eigenschaften des Tensidsystems.

Die rheologischen Daten aus dem Scherraten- und Frequenztest weisen darauf hin, dass die MDMAO- HNO_3 Tensidformulierung aus vernetzten stäbchenförmigen Mizellen besteht.

Auf den TEM-Aufnahmen in der Abbildung 28 a/b sind aber eindeutig Vesikelphasen zu erkennen.

Bei Existenz vesikulärer Strukturen würden $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ über den gesamten Frequenzbereich konstant und parallel zur X-Achse verlaufen [21].

Bei der Anwesenheit von dicht gepackten Vesikeln wäre der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ im gesamten Frequenzbereich wesentlich höher als der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ erreicht selbst bei sehr kleinen Frequenzen keinen konstanten Wert [69].

Eine mögliche Erklärung der unterschiedlichen strukturellen Ergebnisse aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen und den rheologischen Untersuchungen könnte in dem Auftreten einer scherinduzierten Phasenänderung liegen [118, 119]. Diese kann auf die Scherung bei der Probenvorbereitung für die TEM-Aufnahmen zurückzuführen sein.

In der strömenden MDMAO- HNO_3 Tensidformulierung I könnte sich demnach eine neue Struktur (Vesikel) ausgebildet haben, die andere Eigenschaften besitzt als eine Lösung aus vernetzten stäbchenförmigen Mizellen.

Eine Möglichkeit die Stäbchen zu visualisieren ist die Kryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie. Aufgrund der hohen Viskoelastizität der Tensidformulierung konnten mit dieser Methode keine Aufnahmen gemacht werden.

Es ist also möglich, dass neben den Vesikeln vernetzte stäbchenförmige Mizellen existieren, die mit der Methode der Gefrierbruchtechnik nicht abgebildet werden konnten.

Bei der Tensidformulierung I war es demnach nicht möglich, durch Kombination von rheologischen Untersuchungsmethoden und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eine einheitliche Aussage über die verschiedenen Strukturen zu machen.

Weitere rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung I (MDMAO-HNO₃), und der Vergleich dieser mit den theoretischen Voraussagen des Maxwell- und Giesekus-Modells sowie der Cox-Merz-, Yamamoto-, Gleißle-Spiegel- und Laun-Relation, werden in Kapitel 4.3 ausführlich vorgestellt und diskutiert.

4.2.2 Tensidformulierung II: MDMAO- NaNO_3 -HCl

Zusammensetzung: 3,5 Gew.-% MDMAO (WS 1,05 %)

0,4 Gew.-% NaNO_3

Einstellung auf einen pH-Wert von 3,6 mit HCl

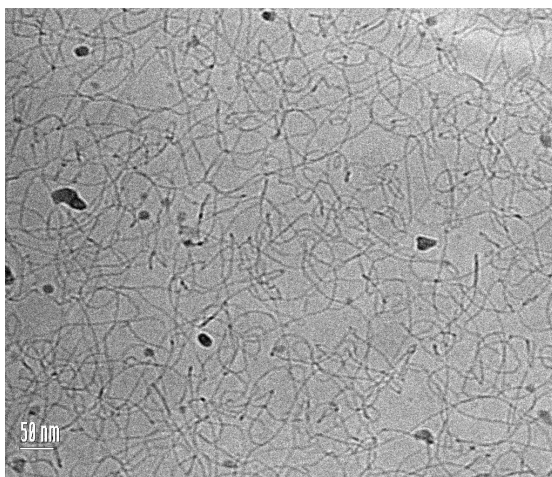
Rest H_2O auf 100 %

Die viskoelastischen Eigenschaften der Tensidformulierung II mit 3,5 Gew.-% Myristyldimethylaminoxid in Gegenwart von 0,4 Gew.-% NaNO_3 und HCl, sind nicht so stark ausgeprägt wie bei der MDMAO- HNO_3 Tensidformulierung I.

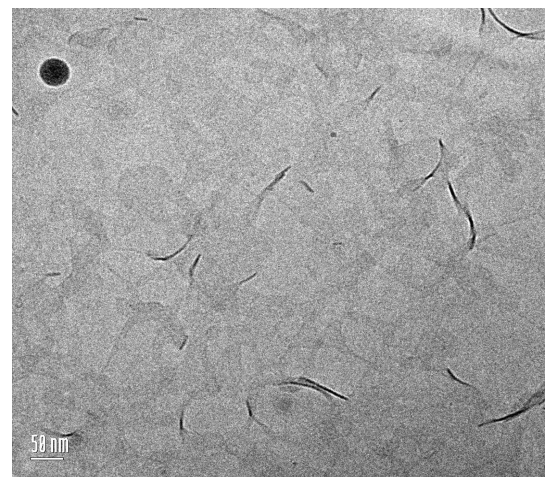
Die im System vorhandenen Luftblasen bewegen sich in der unbewegten Lösung langsam nach oben. Die Tensidformulierung besitzt demnach keine Fließgrenze.

4.2.2.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung II

In der Abbildung 32 sind Kryo-Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung II dargestellt.



a)



b)

Abbildung 32 a/b: Kryo-Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung II (MDMAO- NaNO_3 -HCl).

In der Tensidformulierung II sind neben den Membranen in Abbildung 32 b vernetzte stäbchenförmige Mizellen (Abb. 32 a) zu erkennen. In wässriger Lösung werden diese Netzwerke durch Verschlaufungen der langen stäbchenförmigen Mizellen gebildet.

Die größeren schwarzen Artefakte in Abbildung 32 a sind Eiskristalle. Die kleinen schwarzen „Punkte“ deuten zum einen auf kugelförmige Mizellen und zum anderen auf die Enden der vorhandenen stäbchenförmigen Mizellen hin. Die Visualisierung der Enden der Stäbchenmizellen ist damit zu erklären, dass von einem dreidimensionalen Netzwerk eine zweidimensionale Aufnahme gemacht worden ist.

4.2.2.2 Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung II

Die rheologischen Untersuchungen der MDMAO- NaNO_3 -HCl Tensidformulierung II umfassen Scherratenversuche und Oszillationstests. Die Messwerte der ersten Normalspannungsdifferenz N_I werden dabei um den Trägheitseinfluss korrigiert (siehe Kapitel 7.2.1). Daraus ergibt sich, dass bei der Bestimmung der ersten Normalspannung N_I die Korrektur $(N_I)_k$ zu den experimentell gemessenen Werten addiert werden muss.

Der Scherratenversuch der Tensidformulierung II ist in Abbildung 33 dargestellt.

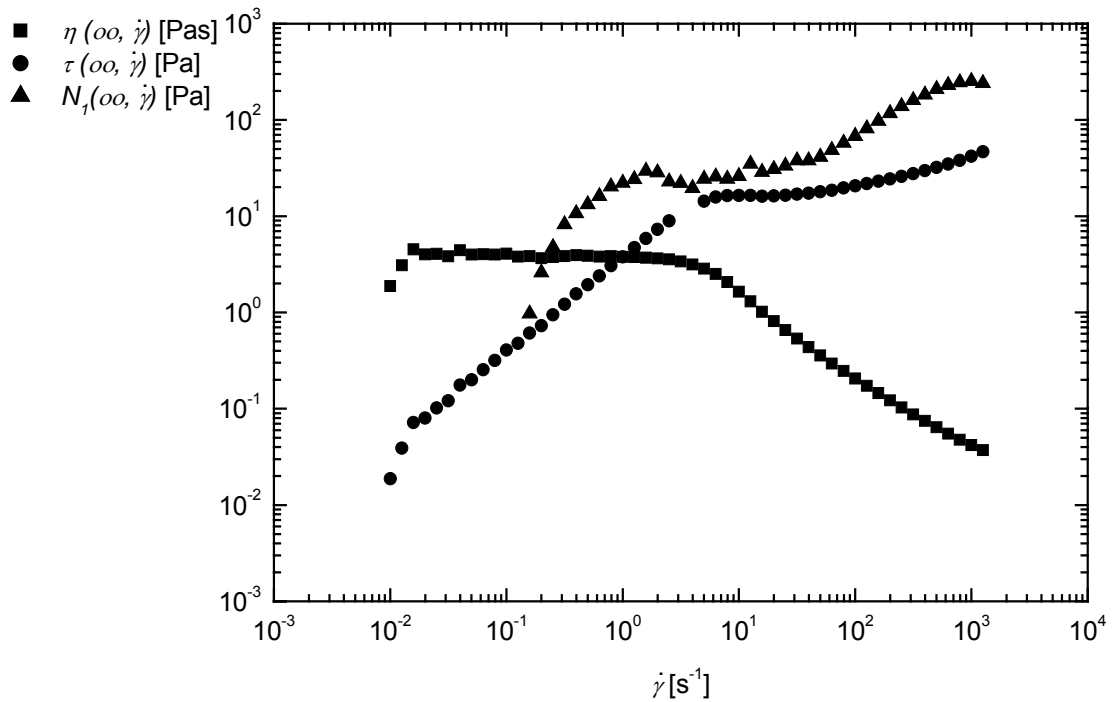


Abbildung 33: Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa], Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ [Pas] und die erste Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa] als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] ($T = 20\text{ °C}$, MDMAO-HCl- NaNO_3).

Es wird ein starkes Absinken der Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ und parallel dazu das Auftreten der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ ab einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1\text{ s}^{-1}$ beobachtet.

Die Nullviskosität ist mit $\eta_0 = 9,9$ Pas um den Faktor 100 niedriger als die Viskosität der MDMAO- HNO_3 Tensidformulierung I.

Die vorhandenen elastischen Anteile in der Lösung, dargestellt durch das Auftreten der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$, sprechen für ein in der Lösung vorhandenes Netzwerk.

Um detailliertere Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften der Tensidformulierung zu erhalten, wurden ein Deformations- und ein Frequenztest durchgeführt.

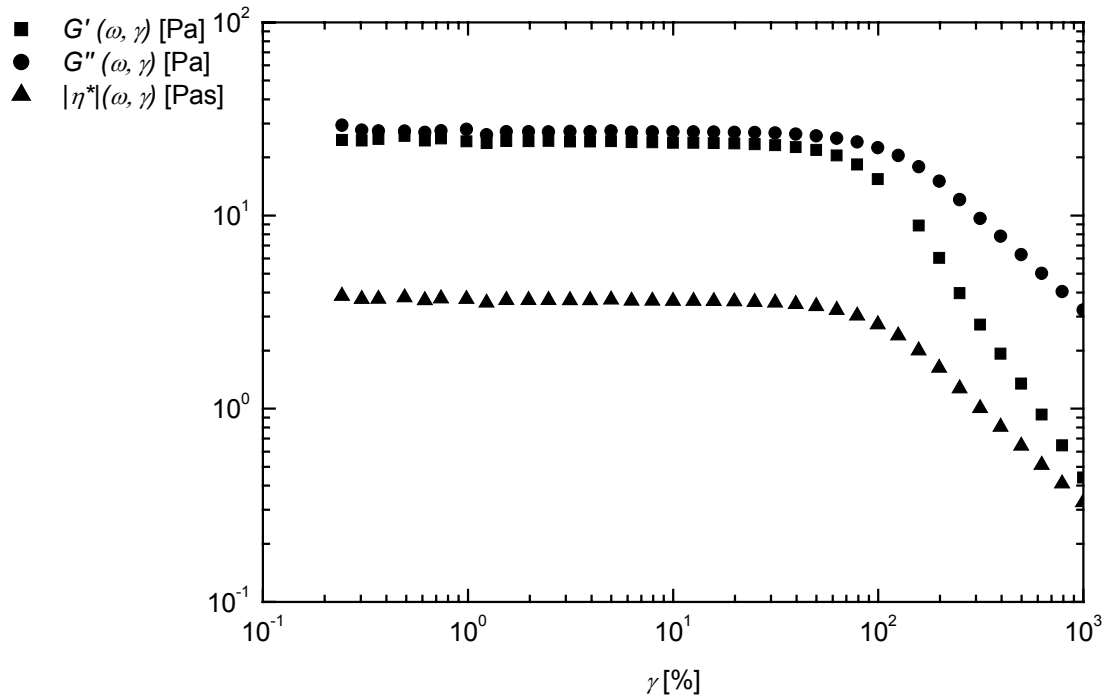


Abbildung 34: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega, \gamma)|$ [Pa] als Funktion der Deformation γ [%] ($\omega = 10$ rad/s, $T = 20$ °C, MDMAO-HCl- NaNO_3).

In der Abbildung 34 ist der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega, \gamma)|$ als Funktion der Deformation γ dargestellt.

Die Werte für den Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, den Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega, \gamma)|$ fallen bei einer kritischen Grenzamplitude von $\gamma_L = 50$ % steil ab. Für Amplituden kleiner als $\gamma_L = 50$ % bleiben die Moduln und der Betrag der komplexen Viskosität auf einem konstant hohen Plateauwert, d.h. die Netzwerkstruktur der Messprobe bleibt stabil und die Moduln und der Betrag der komplexen Viskosität sind unabhängig von der Belastung.

Für Amplituden, die größer als die Grenzamplitude sind, wird der linear-viskoelastische Bereich überschritten und es treten Orientierungseffekte auf.

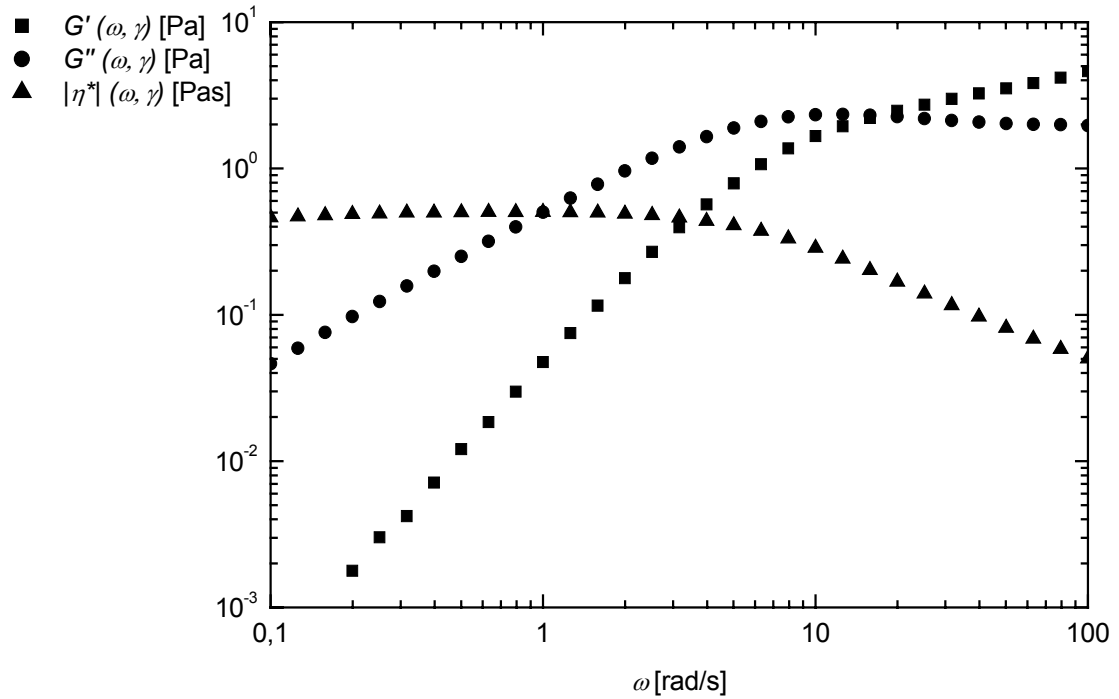


Abbildung 35: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pas] als Funktion der Kreisfrequenz ω [rad/s] ($\gamma = 10\%$, $T = 20\text{ °C}$, MDMAO-HCl- NaNO_3).

In Abbildung 35 ist das frequenzabhängige Verhalten des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$, des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$ und des Betrags der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ im linear-viskoelastischen Bereich der Probe für eine Deformation von $\gamma = 10\%$ dargestellt.

Die doppeltlogarithmische Auftragung zeigt eine Steigung des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$ und anschließend das Erreichen eines Plateauwerts G_0 . Der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ wächst stetig an bis er ein Maximum erreicht hat und fällt anschließend ab.

Der Kehrwert der Kreisfrequenz, bei der sich $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ schneiden, ist gleich der Strukturrelaxationszeit λ .

Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ nimmt mit abnehmender Frequenz zu, bis er unterhalb einer bestimmten Frequenz den konstanten Wert der Nullviskosität η_0 erreicht hat.

Die durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen gefundenen Stäbchenmizellen können damit durch die rheologischen Untersuchungen bestätigt werden.

Bei der MDMAO- NaNO_3 -HCl Tensidformulierung II ist der Vergleich der rheologischen Daten mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen gelungen.

Die Tensidformulierung II wird in Kapitel 4.3.2 noch ausführlicher rheologisch untersucht und die Ergebnisse mit den theoretischen Modellen nach Maxwell und Giesekus verglichen.

4.2.3 Tensidformulierung III: MDMAO

Zusammensetzung: 3,5 Gew.-% MDMAO (WS 1,05 %)

Rest H₂O auf 100 %

Bei der Tensidformulierung III mit 3,5 Gew.-% Myristyldimethylaminoxid handelt es sich um eine niedrigviskose Tensidformulierung.

4.2.3.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung III

In Abbildung 36 sind Kryo-Elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Formulierung dargestellt.

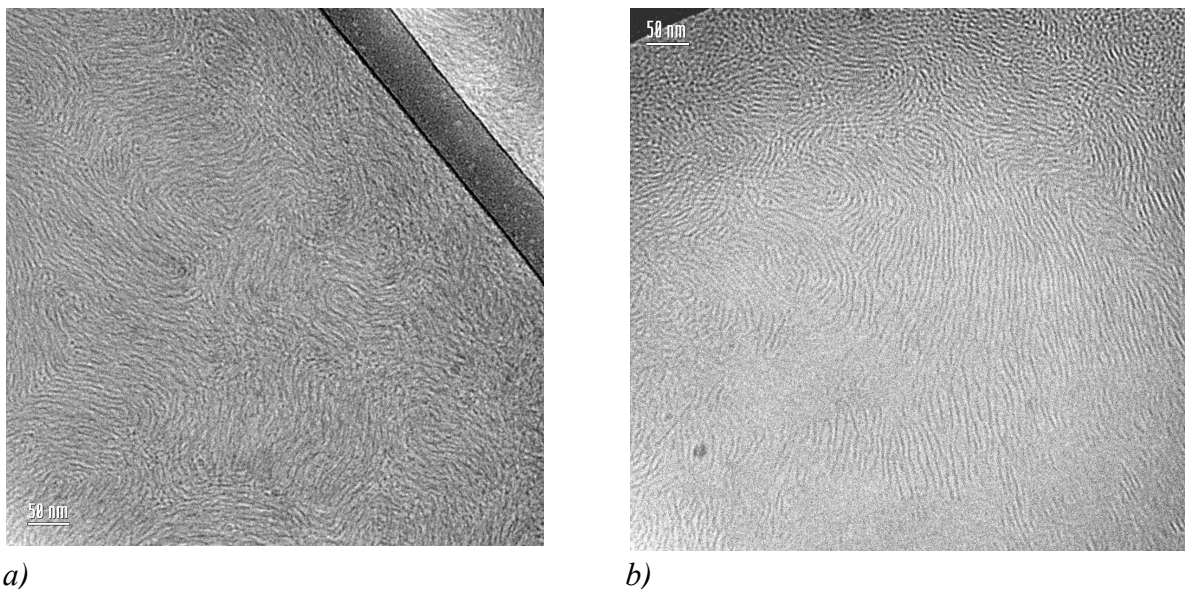


Abbildung 36 a/b: Kryo-Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung III (MDMAO).

Zu erkennen sind stäbchenförmige Mizellen, die sich aufgrund von Schervorgängen während der Probenpräparation ausgerichtet haben. Am Rand des Kohlenstofffilms ist eine hohe Konzentration der Stäbchenmizellen zu beobachten, da die Mizellen zu den Kanten hingedrückt werden. Abbildung 36 a erinnert an einen Fingerabdruck („fingerprint“).

Aufgrund der geringen Tensidkonzentration von 3,5 Gew.-% MDMAO im Vergleich zu der Tensidformulierung I (15,0 Gew.-% MDMAO) wurden bei den Aufnahmen der Tensidformulierung III eher kugelförmige als stäbchenförmige Mizellen erwartet.

Eine mögliche Ursache für die Existenz der Stäbchen könnte eine „Aufkonzentration“ der Probe durch Evaporation von Wasser sein. Dadurch werden die Tensidmoleküle dichter gepackt und es erfolgt der Übergang von kugel- zu stäbchenförmigen Aggregaten.

4.2.3.2 Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung III

Die rheologischen Untersuchungen der MDMAO Tensidformulierungen III umfassen Scherratenversuche, Deformations- und Frequenztests.

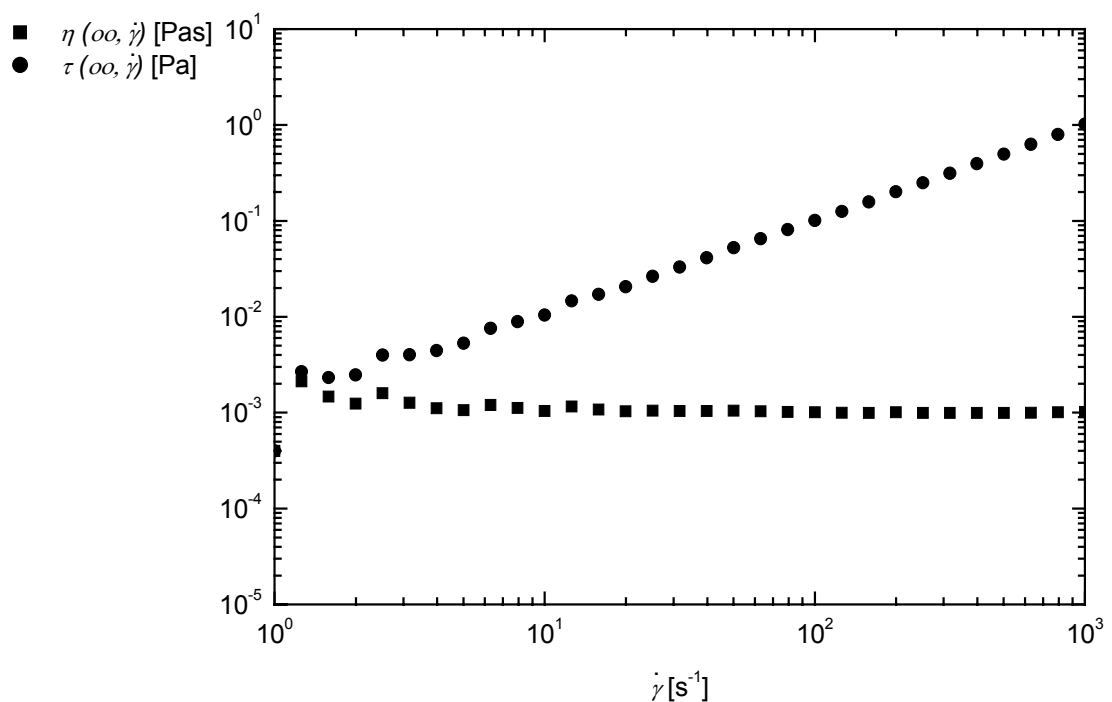


Abbildung 37: Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa] und die Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ [Pas] als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] ($T = 20$ °C, MDMAO).

In Abbildung 37 sind die Schubspannung, $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ und die Scherviskosität, $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ als Funktion der Scherrate, $\dot{\gamma}$ für die MDMAO Tensidformulierung III aufgetragen.

Zu erkennen ist ein Newton'sches Fließverhalten, was auf ein Vorliegen von kugelförmigen Mizellen in verdünnten Konzentrationsbereichen oder kleine Stäbchen hinweist. Die Viskosität der Tensidformulierung ist gegenüber der Viskosität des reinen Lösungsmittels Wasser nur unwesentlich erhöht.

Die geringe Nullviskosität von $\eta_0 = 1,5$ mPas und die Abwesenheit der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ sprechen zusätzlich für ein Vorliegen von kugelförmigen Mizellen.

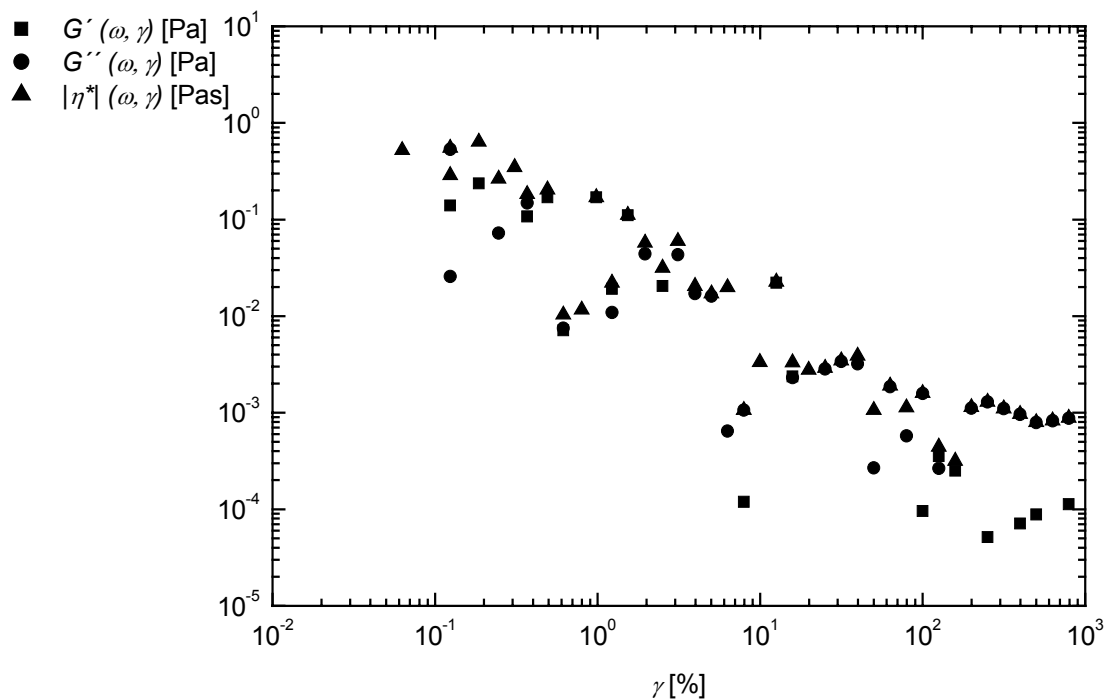


Abbildung 38: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pa] als Funktion der Deformation γ [%] ($\omega = 10$ rad/s, $T = 20$ °C, MDMAO).

In Abbildung 38 ist der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ als Funktion der Deformation γ dargestellt. Die Werte für den Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, den Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ fallen schon bei sehr niedrigen Amplitude von $\gamma \leq 0,1$ % steil ab.

Der Deformationsoszillationsversuch zeigt keinen ausgeprägt linearen Bereich der Materialfunktionen.

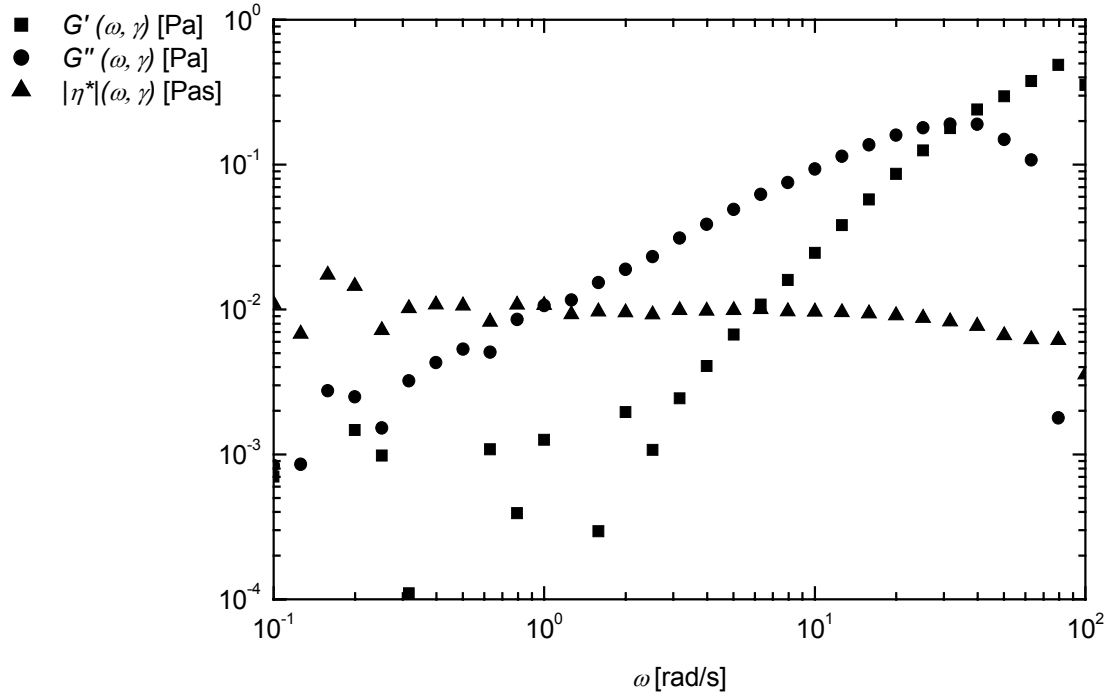


Abbildung 39: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega, \gamma)|$ [Pas] als Funktion der Kreisfrequenz ω [rad/s] ($\gamma = 10\%$, $T = 20\text{ °C}$, MDMAO).

In Abbildung 39 ist der experimentelle Verlauf der dynamischen Module $G'(\omega, \gamma)$, $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega, \gamma)|$ gegen die Kreisfrequenz ω aufgetragen.

Bei niedrigen Frequenzen ist $G'' \gg G'$, das System ist vorherrschend viskos und nur im geringen Maßen elastisch.

Mit zunehmender Frequenz ist ein größerer Anstieg von $G'(\omega, \gamma)$ auszumachen als von $G''(\omega, \gamma)$, bis beide schließlich in einer Frequenz identisch sind. Die Kreisfrequenz ω bei der sich $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ kreuzen, entspricht der reziproken Relaxationszeit λ .

Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega, \gamma)|$ zeigt bei niedrigen Frequenzen ein Plateaubereich, welcher der Nullviskosität η_0 entspricht.

Aufgrund der geringen Viskosität der Tensidformulierung III (MDMAO), gestaltet sich die experimentelle Bestimmung der rheologischen Daten schwierig.

Das Newton'sche Fließverhalten und die gegenüber dem Lösungsmittel Wasser nur leicht erhöhte Nullviskosität sprechen für die Anwesenheit von kugelförmigen Mizellen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen hingegen orientierte Stäbchenmizellen in hohen Konzentrationen.

4.2.4 Tensidformulierung IV: MDMAO-HCl

Zusammensetzung: 3,5 Gew.-% MDMAO (WS 1,05 %)

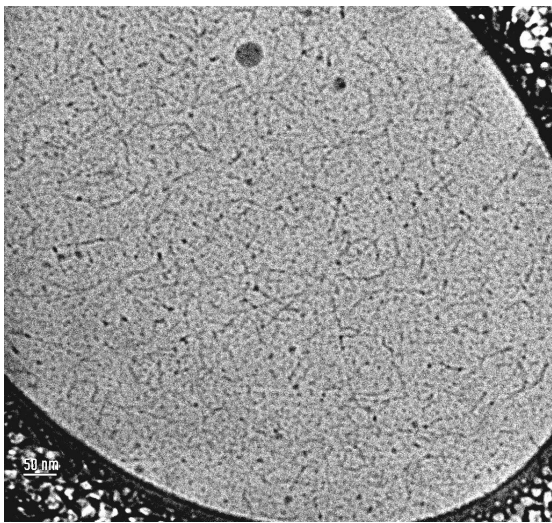
Einstellung auf einen pH-Wert von 3,6 mit HCl

Rest H₂O auf 100 %

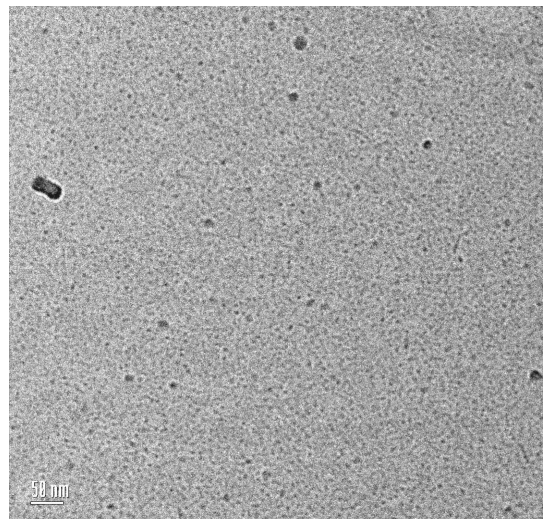
Bei der MDMAO-HCl Tensidformulierung IV handelt es sich um eine niedrigviskose Tensidformulierung.

4.2.4.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung IV

Die Kryo-Elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Tensidformulierung IV mit 3,5 Gew.-% MDMAO sind in Abbildung 40 dargestellt.



a)



b)

Abbildung 40 a/b: Kryo-Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tensidformulierung IV (MDMAO-HCl).

In Abbildung 40 a sind kurze stäbchenförmige Mizellen zu erkennen, die zum Teil leicht miteinander verknüpft sind.

Der größte Teil der Probe besteht allerdings aus kugelförmigen Mizellen wie aus Abbildung 40 b ersichtlich wird.

Bei den größeren schwarzen Flecken handelt es sich um Eiskristalle.

4.2.4.2 Rheologische Untersuchungen der Tensidformulierung IV

Die rheologischen Untersuchungen der MDMAO-HCl Tensidformulierung IV umfassen Scherratenversuche, Deformations-, und Frequenztests.

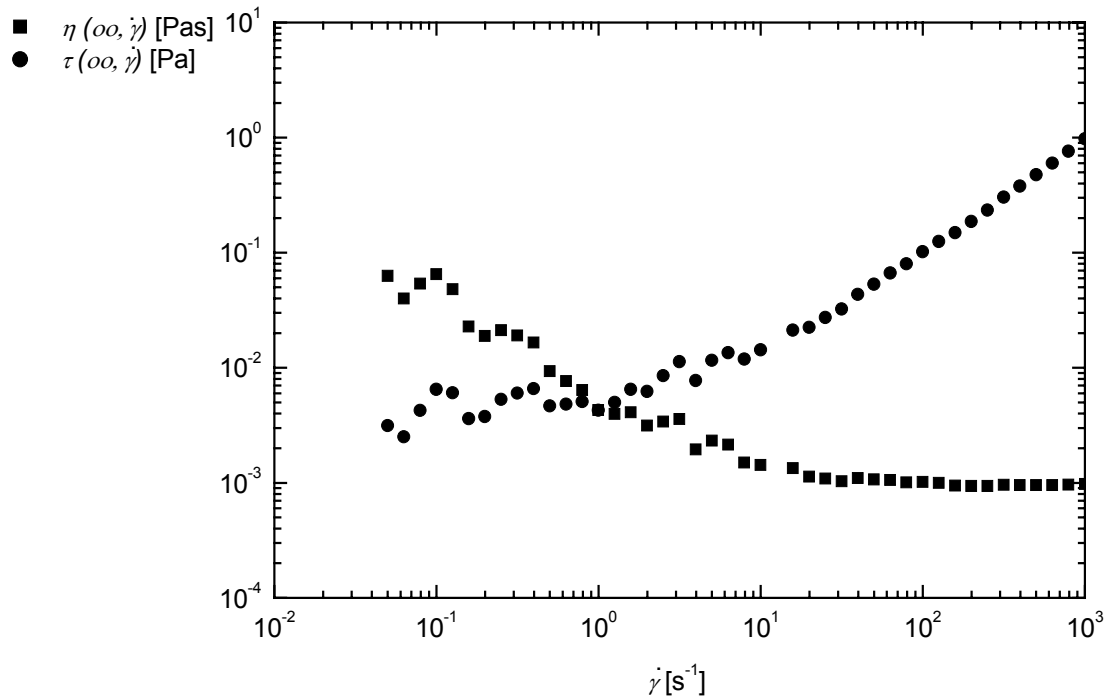


Abbildung 41: Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa] und Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ [Pas] als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] ($T = 20$ °C, MDMAO-HCl).

In Abbildung 41 ist das scherratenabhängige Verhalten der Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ und der Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ dargestellt.

Die Viskosität der Tensidformulierung ist dabei gegenüber der Viskosität des reinen Lösungsmittels Wasser nur unwesentlich erhöht.

Die geringe Nullviskosität von η_0 und die Abwesenheit der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ sprechen für ein Vorliegen von Stäbchenmizellen in verdünnten Konzentrationsbereichen.

Gegenüber der Viskosität der wässrigen Tensidformulierung III mit 3,5 Gew.-% MDMAO ohne weitere Zusätze, ist die Viskosität der mit HCl protonierten MDMAO-Formulierung leicht erhöht.

Durch die Protonierung und Aufladung des Myristyldimethylaminoxids (MDMAO), ändert sich die Größe der Kopfgruppe und der hydrodynamische Radius wird kleiner.

Der Krümmungsradius der Aminoacidmizelle ändert sich und lässt zu, dass aus anfänglich kugelförmigen Mizellen Stäbchenmizellen werden. Die von der Kopfgruppe und dem jeweiligen Gegenion gebildete Ladungsschicht scheint je nach Art des Anions verschieden stabil zu sein.

Der Einfluss des Anions kann dabei sowohl elektronisch als auch geometrisch sein.

Das Chlorid-Anion der Salzsäure scheint aufgrund seiner Form, Größe und Ladung nur eine geringe Wechselwirkung mit der protonierten Kopfgruppe des MDMAO einzugehen.

In Abbildung 42 ist der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ als Funktion der Deformation γ dargestellt.

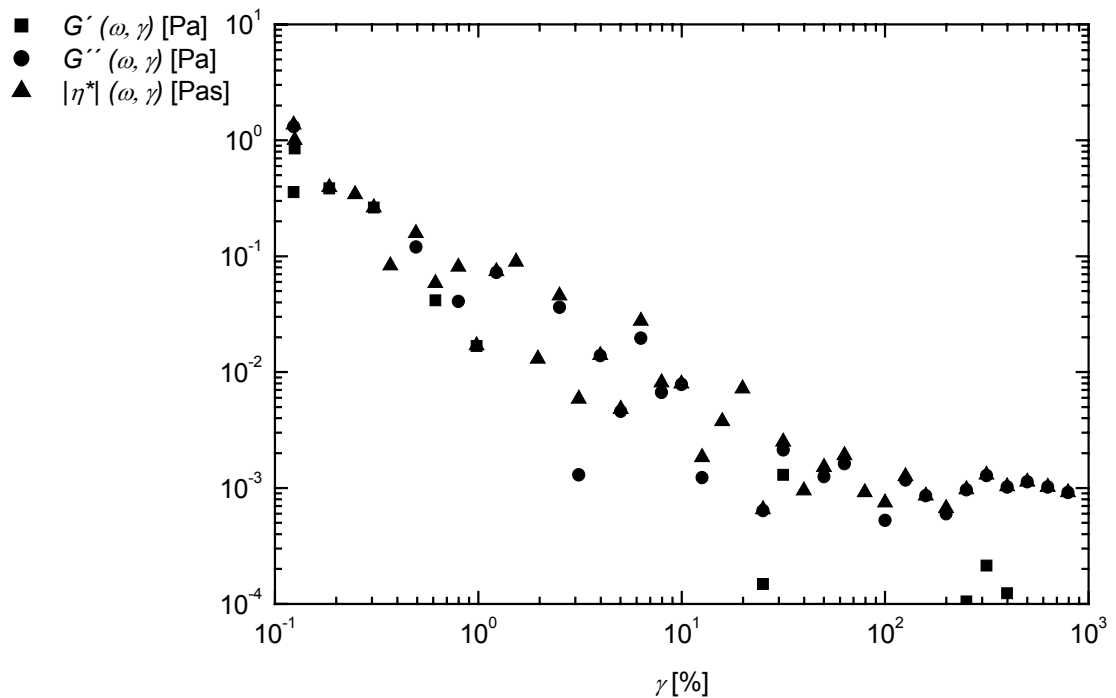


Abbildung 42: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pa] als Funktion der Deformation γ [%] ($\omega = 10$ rad/s, $T = 20$ °C, MDMAO-HCl).

Die Werte für den Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, den Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ fallen schon bei sehr niedrigen Amplituden von $\gamma_L \leq 0,1 \%$ steil ab.

Der Deformationsoszillationsversuch zeigt keinen ausgeprägt linearen Bereich der Materialfunktionen, so dass die Bestimmung der Grenzamplitude schwierig ist.

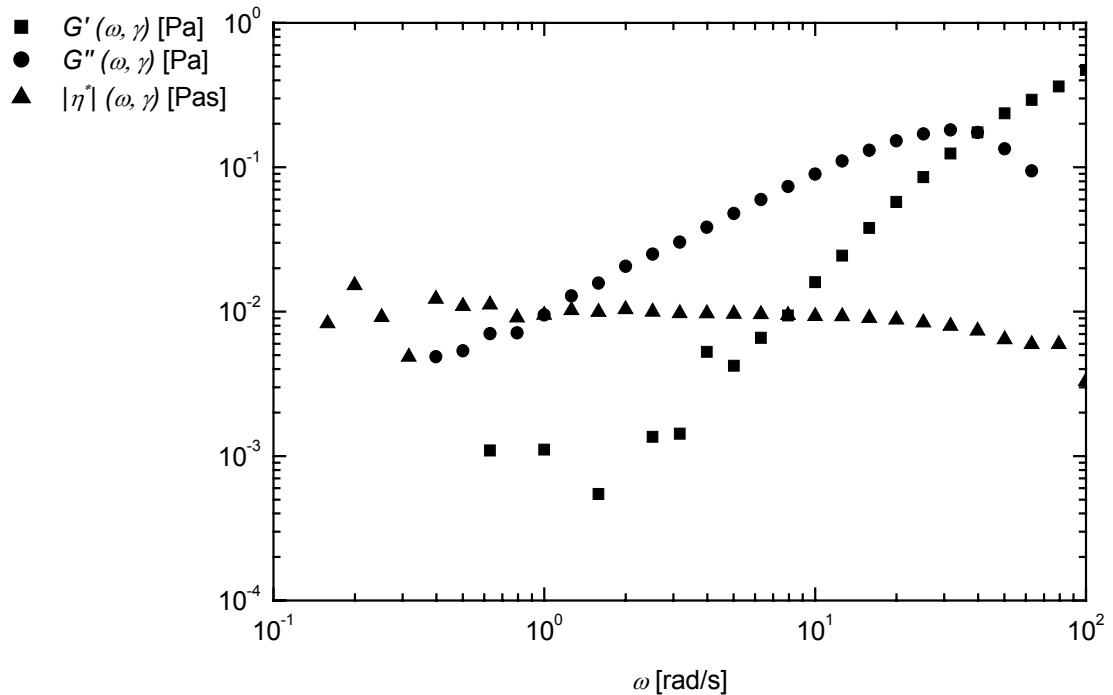


Abbildung 43: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pas] als Funktion der Kreisfrequenz ω [rad/s] ($\gamma = 10 \%$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, MDMAO-HCl).

In Abbildung 43 ist der Verlauf der dynamischen Module $G'(\omega, \gamma)$, $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ gegen die Kreisfrequenz ω aufgetragen.

Der Verlauf des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$ und des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$ ist charakteristisch für eine viskoelastische Tensidformulierung [65].

Bei niedrigen Frequenzen ist $G'' \gg G'$, und das System vorherrschend viskos und nur im geringen Maßen elastisch. Mit zunehmender Frequenz ist ein größerer Anstieg von $G'(\omega, \gamma)$ als von $G''(\omega, \gamma)$ zu beobachten, bis beide schließlich in einer Frequenz identisch

sind. Die Kreisfrequenz ω , bei der sich $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ kreuzen, entspricht der reziproken Relaxationszeit ω .

Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ zeigt bei niedrigen Kreisfrequenzen einen Plateaubereich, welcher der Nullviskosität η_0 entspricht.

Der Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den rheologischen Untersuchungsmethoden zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Die mit der Kryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie visualisierten Stäbchenmizellen konnten ebenfalls mit Hilfe der rheologischen Messmethoden nachgewiesen werden

4.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den elektronenmikroskopischen und den rheologischen Daten der Formulierungen I – IV

In Abbildung 44 ist der Verlauf der Scherviskosität als Funktion der Zeit für die vier verschiedenen Tensidformulierungen dargestellt.

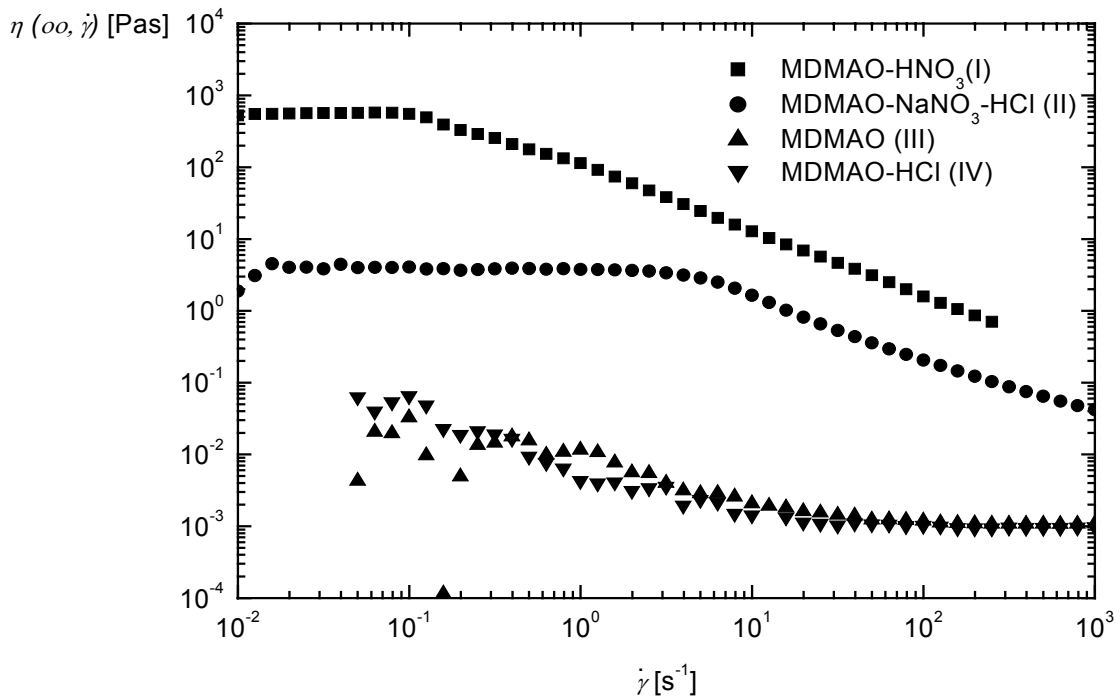


Abbildung 44: Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ [Pas] als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] ($T = 20$ °C) der Tensidformulierungen I – IV.

Im Vergleich zu der rein wässrigen Tensidformulierung III und der Tensidformulierung mit Chlorid als Gegenion, zeigen die Formulierungen I und II mit Nitrat als Gegenion eine deutlich höhere Viskosität. Das Nitrat-Ion scheint aufgrund seiner Form, Größe und Ladung eine besondere Wechselwirkung mit der protonierten Kopfgruppe des MDMAO einzugehen.

Zusätzlich besteht ein Viskositätsunterschied zwischen der Formulierung I mit dem Nitration in Form der Salpetersäure und der Formulierung II mit Natriumnitrat als Gegenion. Mit der Salpetersäure lassen sich um den Faktor 1000 höhere Viskositäten erzielen als mit Natriumnitrat.

Es ist davon auszugehen, dass das Natrium-Kation und das Chlorid-Anion der Salzsäure die Wechselwirkungen zwischen dem Tensid und dem Nitrat-Anion beeinflusst.

Die Viskosität der wässrigen Myristyldimethylaminoxid Formulierung III ähnelt der von reinem Wasser. Zudem ist hier ein Newton'sches Fließverhalten zu beobachten. Die gleichen Beobachtungen sind bei der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Formulierung IV von Myristyldimethylaminoxid zu beobachten.

Die Tensidformulierungen I-IV zeigen mit zunehmender Tensidkonzentration und bei Newton'schen Fließverhalten der Matrixflüssigkeit, ein immer ausgeprägteres strukturviskoses Fließverhalten. Dieses Nicht-Newton'sche Fließverhalten und der mit steigender Konzentration zu beobachtende Viskositätsanstieg wird durch den dispersen Anteil der Tensidformulierungen, die anisometrischen Mizellaggregate und die Wechselwirkungen im System, hervorgerufen.

Im Bereich kleiner Tensidkonzentrationen (3,5 Gew.-% MDMAO, Tensidformulierungen II-IV) sind der Anstieg der Nullviskosität und die Erhöhung der relativen Viskosität mit der Tensidkonzentration für die stationäre Schergeschwindigkeit linear. In diesem Konzentrationsbereich ist aufgrund des freien Volumens der Matrixflüssigkeit die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkungen der Mizellen geringer als bei höheren Tensidkonzentrationen (15 Gew.-% MDMAO, Tensidformulierung I), so dass auch die strömungsbedingte Orientierung der Mizellaggregate nicht zu einer wesentlich geringeren Viskosität als der Nullviskosität führt.

Durch die Erhöhung der Tensidkonzentration kommt es zu einer Vergrößerung der Aggregatzahl, zu einem Wachstum der Mizelllänge und zur Steigerung der Zahl der Mizellen pro Flächeneinheit in der Lösung. Wenn durch weitere Konzentrationserhöhung die Länge der Stäbchenmizellen größer wird als ihr mittlerer Abstand, kommt es zur Behinderung der Mizellen und zur Ausbildung von Netzwerken durch Verschlaufung oder Verhakung der Mizellen. Diese innere Ruhestruktur der Tensidformulierungen führt zur dargestellten Nullviskosität des Systems.

Die dagegen geringe Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten ergibt sich aufgrund der dominierenden hydrodynamischen Kräfte im System und der strömungsinduzierten Orientierung der Mizellaggregate.

Ein Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den rheologischen Untersuchungen ist nur bei eindeutig vorliegenden Strukturen möglich. Sobald eine Koexistenz verschiedener Strukturen vorliegt oder scherinduzierte Phasenänderungen auftreten, ist eine exakte Auswertung nicht möglich.

Die bessere Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der Tensidformulierungen ist nach dem ersten Teil der Diskussion die Rheologie.

4.3 Vergleich der experimentellen Daten mit den Voraussagen des Giesekus-Modells

Im zweiten Teil der Auswertung werden die rheologischen Ergebnisse für die Tensidformulierungen I (MDMAO-HNO₃) und II (MDMAO-NaNO₃-HCl), mit den Voraussagen des Maxwell- und Giesekus-Modells verglichen.

Dabei wurden die linearen und nicht-linearen Eigenschaften der Tensidformulierungen I und II mit Hilfe von dynamischen Deformationsoszillations- und Frequenzoszillationsversuchen als auch mit Scher-, Spann- und Relaxationsversuchen systematisch untersucht. Vorab werden die Auswahlkriterien zum Vergleich der experimentellen Daten mit den theoretischen Modellen nach Maxwell und Giesekus diskutiert und die Normierung der rheologischen Daten erläutert.

4.3.1 Auswahlkriterien für den Vergleich der experimentell bestimmten Daten mit den Voraussagen des Maxwell- und Giesekus-Modell

Um die Tensidformulierungen mit den Modellen von Maxwell und Giesekus vergleichen zu können, müssen besondere Kriterien erfüllt sein.

Die Tensidformulierungen müssen bei den Scherratenversuchen einen ausgeprägten linearen und nicht-linearen Bereich als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ besitzen. Im linearen Bereich sollte die Bestimmung der Nullviskosität η_0 und im nicht-linearen Bereich die Bestimmung eines Plateaubereichs der Schubspannung τ und der ersten Normalspannungsdifferenz N_I möglich sein.

Beim Frequenzoszillationsversuch müssen $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ einen Schnittpunkt aufweisen.

Der Verlauf des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$ für $\omega \rightarrow \infty$ muss einen konstanten Wert erreichen. Wenn die Werte im zugängigen Frequenzbereich nicht messbar sind, dann ist diese Tensidformulierung für weitere Untersuchungen ungeeignet.

Die Tensidformulierungen, die für eine weitere Charakterisierung durch die Modelle von Maxwell und Giesekus geeignet waren, sind in der nachstehenden Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Viskoelastische Tensid-Gegenion-Systeme für die Beschreibung mit dem Maxwell- und Giesekus-Modell

Tensid [Gew.-%]		Gegenion	
		Elektrolyt [Gew.-%]	Säure
Myristyldimethylaminoxid	15 %	---	Salpetersäure pH = 3,3
Myristyldimethylaminoxid	15 %	Natriumnitrat 0,1 % - 0,8 %	Salzsäure pH = 3 - 6

Die in der Tabelle 8 aufgeführten Tensidformulierungen zeigen kein Schäumen und kein komplexes Scherverhalten bei hohen Scherraten, was relevant für die Durchführung der rheologischen Untersuchungen ist.

4.3.2 Normierung der rheologischen Größen

Aufgrund der unterschiedlichen Relaxationszeit ist ein direkter Vergleich der Daten untereinander nicht durchführbar. Daher ist eine Normierung der Messdaten nötig.

Durch die Normierung der rheologischen Größen ist es möglich die experimentellen Daten miteinander in Beziehung zu setzen und sie mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells zu vergleichen. Eine einheitliche Darstellung wird für jede Probe durch die Probenparameter Relaxationszeit λ , Nullviskosität η_0 und Relaxationsmodul G_0 erreicht. Dabei werden zwei unterschiedliche Normierungsverfahren eingesetzt. Zum einen für die Scherraten- und Oszillationsversuche und andererseits für die Spann- und Relaxationsversuche.

4.3.2.1 Normierung der Scherraten- und Oszillationsversuche

Bei der Auftragung der linearen und nicht-linearen rheologischen Daten aus den Scherraten- und Oszillationsversuchen werden die Versuchsparameter Scherrate $\dot{\gamma}$ und Frequenz ω sowie die Materialfunktionen der Probe normiert.

Für die normierte Scherrate χ gilt der folgende Zusammenhang:

$$\chi = \lambda \dot{\gamma} \quad (79)$$

und für die normierte Frequenz ξ gilt:

$$\xi = \lambda \omega \quad (80)$$

Die normierten Materialfunktionen lassen sich in der normierten Scherviskosität $\eta_n(\infty, \chi)$:

$$\eta_n(\infty, \chi) = \frac{\eta(\infty, \dot{\gamma})}{\eta(\infty, 0)} \quad (81)$$

in der normierten komplexen Viskosität $|\eta^*|_n(\xi, \gamma)$:

$$|\eta^*|_n(\xi, \gamma) = \frac{|\eta^*|(\omega, \gamma)}{|\eta^*|(0,0)} \quad (82)$$

in dem normierten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$:

$$\Psi_{1n}(\infty, \chi) = \frac{\Psi_1(\infty, \dot{\gamma})}{\lambda \eta_0} \quad (83)$$

in dem ersten normierten Normalspannungskoeffizienten nach Yamamoto $\Psi_{1n}(\chi)_{YM}$:

$$\Psi_{1n}(\chi)_{YM} = \frac{\Psi_1(\dot{\gamma})_{YM}}{\lambda \eta_0}$$

und in dem normierten Elastizitätskoeffizienten $G'(\xi, \gamma) / \xi_n^2$:

$$G'(\xi, \gamma) / \xi_n^2 = \frac{G'(\omega, \gamma) / \omega^2}{G_0 / \omega^2}$$

ausgedrückt mit η_0 als Nullviskosität, bestimmt aus dem Verhalten von $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ und von $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ für $\omega \rightarrow 0$ und G_0 als Relaxationsmodul, bestimmt aus dem Verhalten von $G'(\omega, \gamma)$ für $\omega \rightarrow \infty$.

4.3.2.2 Normierung der Spann- und Relaxationsversuche

Bei der Auftragung der linearen und nicht-linearen rheologischen Daten aus den Spann- und Relaxationsversuchen werden die Versuchsparameter Scherrate $\dot{\gamma}$ und Zeit t , sowie die Materialfunktionen der Probe normiert. Für die normierte Scherrate χ gilt die Gleichung 79, während für die normierte Zeit s :

$$s = \frac{t}{\lambda} \quad (84)$$

gilt.

Die mechanische Verzögerungszeit t_M und die elektronische Verzögerungszeit t_E müssen bei der Normierung der Zeit zusätzlich in der folgenden Form berücksichtigt werden:

$$s - (t_E + t_M) \quad (85)$$

Die Bestimmung der Zeitkonstanten wird im Anhang 7.2.2 näher erläutert.

Die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ ist gegeben durch:

$$\eta_n^+(s, \chi) = \frac{\tau^+(t, \dot{\gamma})}{\chi} = \frac{\tau^+(t, \dot{\gamma})}{\lambda \dot{\gamma}} \quad (86)$$

und der normierte erste Normalspannungskoeffizient $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ wird durch:

$$\Psi_{1n}^+(s, \chi) = \frac{\Psi_1^+(t, \dot{\gamma})}{\lambda \eta_0}$$

ausgedrückt, mit η_0 als Nullviskosität, bestimmt aus $\eta(t, \dot{\gamma})$ für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ mit $\tau^+(t, \dot{\gamma})$ als Anlaufverhalten der Schubspannung und $\Psi_1^+(t, \dot{\gamma})$ als Spannverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten.

4.3.3 Tensidformulierung I: MDMAO-HNO₃

Zusammensetzung: 15,0 Gew.-% MDMAO (WS 4,5 %)

pH-Wert Einstellung auf 3,6 mit HNO₃

Rest H₂O auf 100 %

Die linear und nicht-linear rheologischen viskoelastischen Eigenschaften der MDMAO-HNO₃ Tensidformulierung wurden systematisch untersucht.

Dazu wurden mit dem System sowohl dynamische Deformationsoszillations- und Frequenzoszillationsversuche, als auch Scher-, Kriech-, Spann- und Relaxationsversuche durchgeführt.

4.3.3.1 Dynamische Versuche und Kriechversuch der Tensidformulierung I

Bei den dynamischen Versuchen wurden die viskoelastischen Komponenten untersucht und sowohl die Struktur als auch die Fließeigenschaften der Tensidformulierung charakterisiert. Die dynamischen Eigenschaften der Tensidformulierung aus MDMAO und HNO₃ sind in einem Oszillationsdeformations-, Frequenzoszillationstest und Relaxationsversuch erfasst worden.

Dabei wurden die bei dem Frequenzoszillationstest ermittelten Daten mit den Voraussagen eines idealen Maxwell-Elements verglichen.

Die Auftragung des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$, des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$ und des Betrages der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ als Funktion der Deformation γ wurde schon in Kapitel 4.2.1.2 dargestellt und diskutiert und daher in diesem Zusammenhang nicht noch einmal erläutert. Der linear-viskoelastische Bereich wurde bei einer Grenzamplitude von $\gamma_L = 50 \%$ überschritten.

In Abbildung 45 ist der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ als Funktion der Deformation γ bei verschiedenen Kreisfrequenzen ω dargestellt.

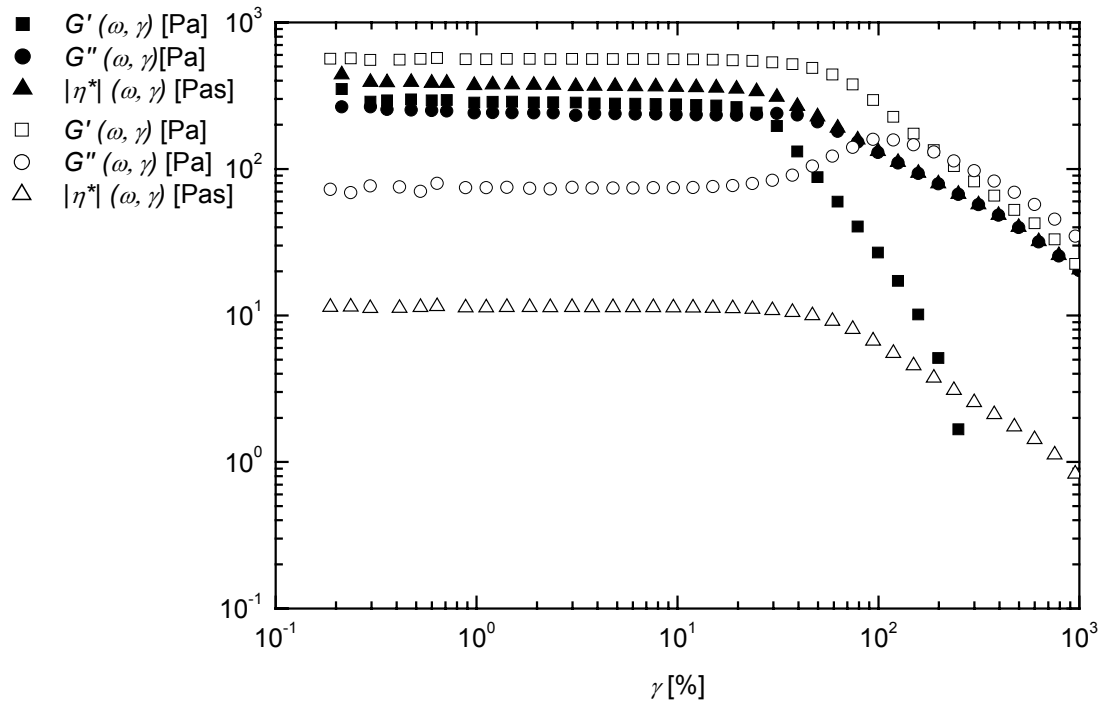


Abbildung 45: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pa] als Funktion der Deformation γ [%] ($\omega_1 = 1$ rad/s (gefüllte Symbole), $\omega_2 = 50$ rad/s (ungefüllte Symbole), $T = 20$ °C, MDMAO- HNO_3).

Zu erkennen ist, dass sich der linear-viskoelastische Bereich der Deformation durch Änderung der Kreisfrequenz nur geringfügig verändert. Zur weiteren Auswertung darf die Probe nur im linear-viskoelastischen Bereich beansprucht werden, da die Bestimmungsgleichungen für den Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ und den Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ nur hier Gültigkeit besitzen.

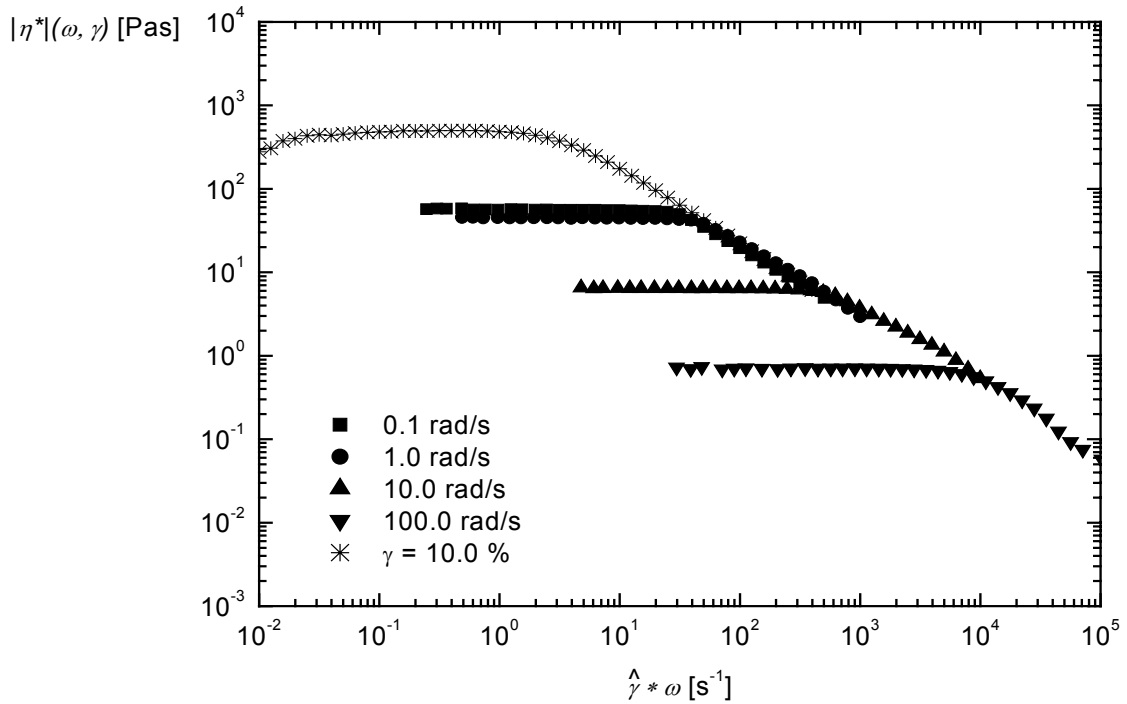


Abbildung 46: Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pa] aus dem Deformationsoszillationstest bei verschiedenen Frequenzen ω und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pa] aus dem Frequenzoszillationstest ($\gamma = 10\%$) als Funktion der Scherdeformation $\hat{\gamma} \cdot \omega$ [s⁻¹] (gefüllte Symbole) ($T = 20\text{ °C}$, MDMAO-HNO₃).

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse aus dem Deformationsoszillations- (Abb. 30) und dem Frequenzoszillationstest (Abb. 31) zusammengefasst. Die Daten für den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ wurden aus den Oszillationsdeformationstest bei unterschiedlichen Kreisfrequenzen ω ermittelt. Eine zusammenfassende Masterkurve kann durch Auftragung des Betrages der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ als Funktion der Scherdeformation $\hat{\gamma} \cdot \omega$ erhalten werden.

Hierbei beschreibt $\hat{\gamma}$ die Amplitude der sinusförmigen Deformation und das Produkt $\hat{\gamma} \cdot \omega$ kennzeichnet eine effiziente Scherrate.

Bei niedrigen Werten für die Scherdeformation werden konstante Plateauwerte für den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ erzielt, die den linear viskoelastischen Bereich charakterisieren. Bei einer kritischen Scherdeformation fallen die Werte von

$|\eta^*|(\omega, \gamma)$ langsam ab. Es ist interessant zu beobachten, dass alle experimentellen Daten für den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ bei großen Schwingungsamplituden eine einzige einhüllende Masterkurve bilden.

Abbildung 46 zeigt ebenfalls die Abhängigkeit von $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ aus dem Frequenzoszillationstest als Funktion der Scherdeformation $\hat{\gamma} \cdot \omega$. Diese Kurve ist identisch mit der Gestalt der Masterkurve aus dem Deformationsoszillationstest. Die Kurvenverläufe für $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ aus den beiden Oszillationstests können miteinander verglichen werden, wenn bei dem Produkt $\hat{\gamma} \cdot \omega$ aus dem Frequenzoszillationstest der Faktor $a = 0,5$ multipliziert wird. Die Konstante a ist dabei der Abstand zwischen den Kurven aus dem Oszillationsdeformations- und Frequenzoszillationstest in Abb.46. Die Konstante a hängt von den individuellen Eigenschaften des Tensidsystems ab. Das gleiche Phänomen ist bei Polymersystemen bekannt und wurde von Vinogradov und Malkin beschrieben [120].

In Abbildung 47 sind die experimentellen Daten (Symbole) und die Ergebnisse für das ideale Maxwell-Element (Linien) für das frequenzabhängige Verhalten des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$, des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$ und des Betrags der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ im linear-viskoelastischen Bereich der Probe für eine Deformation von $\gamma = 10 \%$ dargestellt. Die Symbole stellen die eigentlichen Messwerte dar, während die durchgezogenen Linien die Anpassung der Gleichungen 19 und 20 an die experimentellen Werte widerspiegeln.

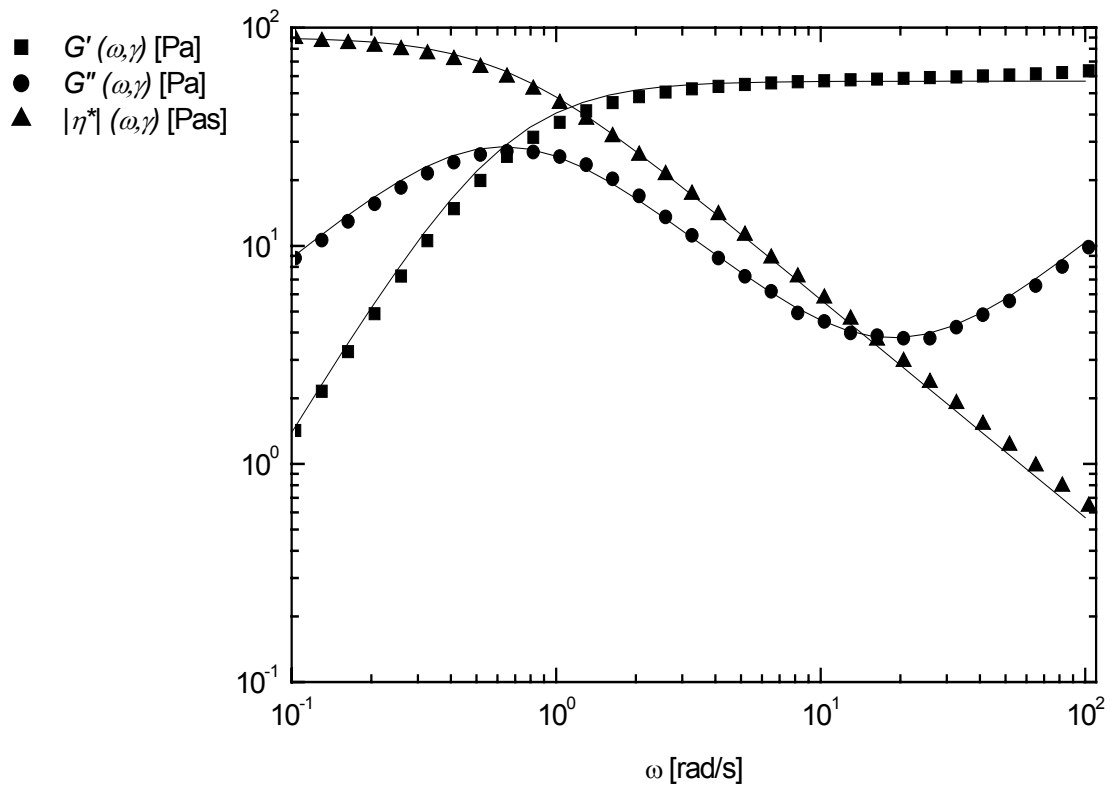


Abbildung 47: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pas] als Funktion der Kreisfrequenz ω [rad/s] ($\gamma = 10\%$, $T = 20\text{ °C}$, MDMAO- HNO_3).

Der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ liegt bei niedrigen Kreisfrequenzen ω unterhalb des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$. Das System ist in diesem Frequenzbereich vorherrschend viskos und nur in geringen Maßen elastisch.

Mit steigender Kreisfrequenz ω wächst $G'(\omega, \gamma)$ stärker als $G''(\omega, \gamma)$ und erreicht bei hohen Frequenz den Wert des Frequenz unabhängigen Schermoduls G_0 . Der Kehrwert der Kreisfrequenz ω , bei der sich $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ schneiden, ist gleich der Strukturrelaxationszeit $\lambda = 1,05\text{ s}$.

Die komplexe Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ verläuft im Bereich niedriger Kreisfrequenzen horizontal, d.h. auf einem konstanten Niveau, von dem man auf die Nullviskosität η_0 der Tensidformulierung schließen kann.

Die Messpunkte entsprechen dem generellen Kurvenverlauf eines Maxwell-Modells (temporär vernetzte Stäbchenmizellen). Das Maxwell-Modell dient als einfachste Näherung zur Beschreibung einer viskoelastischen Flüssigkeit.

Dieses Ergebnis ist im Rahmen der modifizierten Reptationstheorie zu erwarten und zeigt, dass das rheologische Verhalten der Tensidformulierung durch die Mizellkinetik bestimmt wird. Das bedeutet, dass die Zerstörung der Mizelle innerhalb der Beobachtungszeit stattfindet und somit $\lambda_{BREAK} \ll \lambda_{REP}$ gilt (Kapitel 2.3.3).

In Abbildung 48 ist die Kriech- und Kriecherholungskurve der Tensidformulierung I dargestellt.

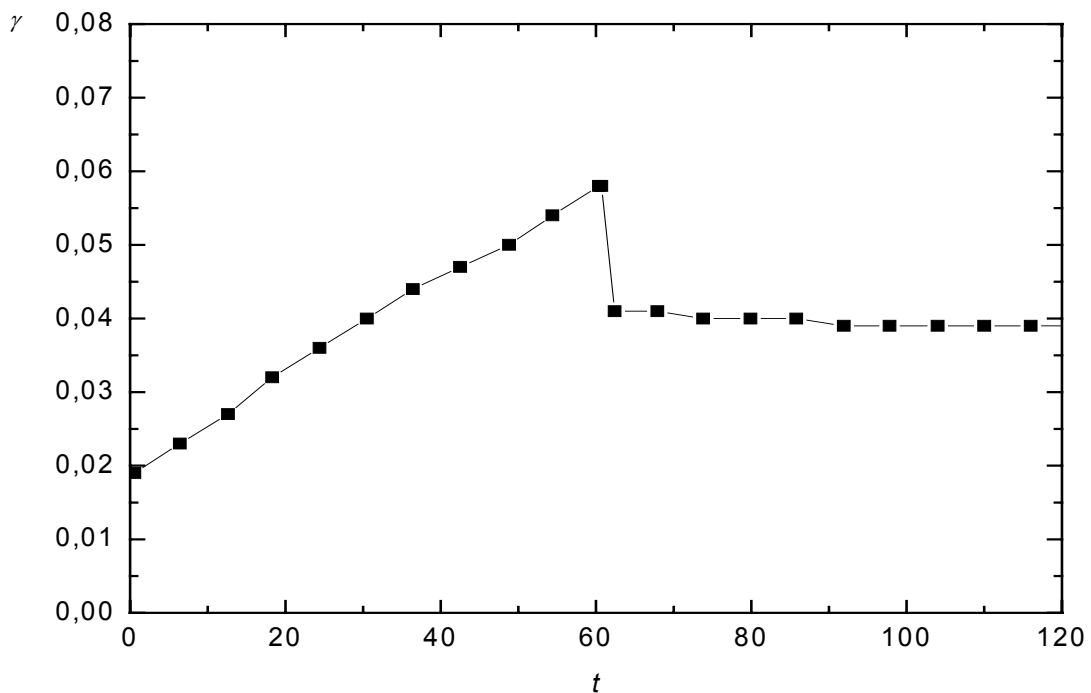


Abbildung 48: Kriech- und Kriecherholungsversuch in Abhängigkeit von der Versuchszeit t ($\tau = 0,05$ mNm, $T = 20$ °C, MDMAO-HNO₃).

Die viskoelastische Tensidformulierung I (MDMAO-HNO₃) zeigt auch in diesem rheologischen Testverfahren den charakteristischen Verlauf einer Maxwell-Flüssigkeit. In der Kriechphase (nach dem τ -Sprung), reagiert die Tensidformulierung I auf die einwirkende Schubspannung mit langsamen Kriechbewegungen. Die Tensidmoleküle werden unter der aufgezwungenen konstanten Scherbelastung aus Ihrer Ruhelage heraus immer mehr deformiert. Der sofortige Stufenschritt der Deformation entspricht der elastischen Reaktion des Feder-Modellkörpers im Maxwell-Modell. In der weiteren Entspannungsphase zeigt die Tensidformulierung I ein viskoses Fließverhalten. Die

Deformation steigt unbegrenzt, solange die Schubspannung beibehalten wird. Wird die Tensidformulierung I nach Ablauf der Zeit t_l entlastet, so fällt die Deformationskurve sofort in einem einzigen Schritt auf ein neues, niedrigeres, zeitkonstantes Niveau. Die Höhe dieses spontanen Deformationsabfalls steht mit der Entspannung des Feder-Modellkörpers und deren Federkonstante in Zusammenhang.

Die Abbildung 49 zeigt einen Cole-Cole-Plot, bei dem G''/G''_{\max} gegen G'/G''_{\max} aufgetragen wird.

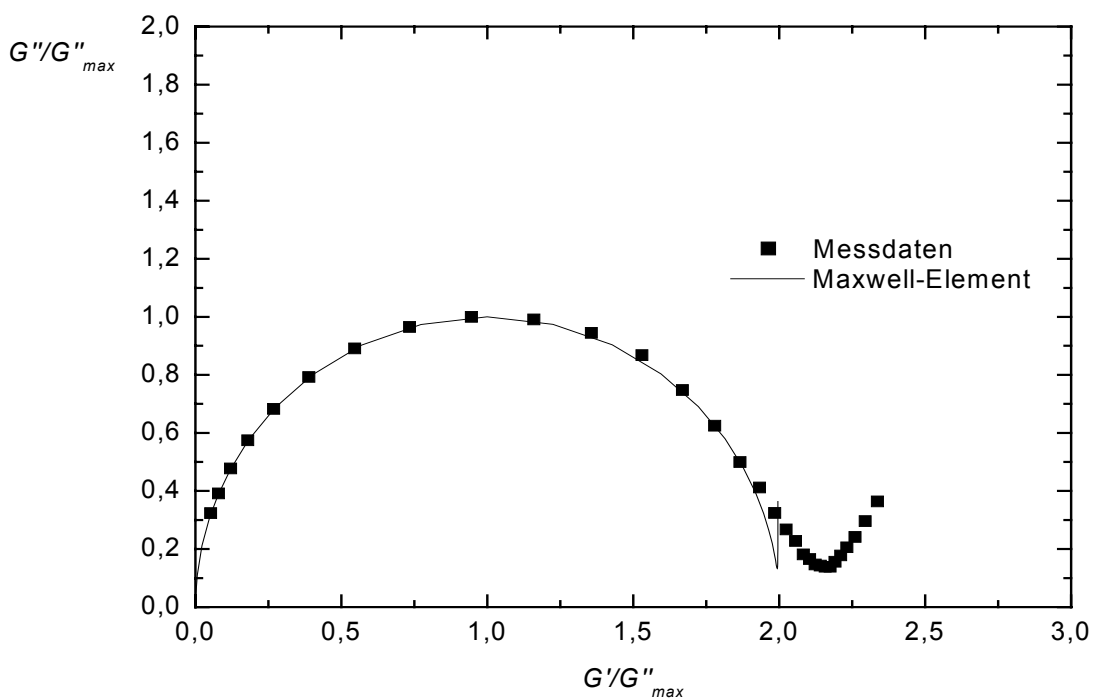


Abbildung 49: Cole-Cole-Plot für ein ideales Maxwell-Element und für die MDMAO-HNO₃-Tensidformulierung I.

Bei einem vollständigen Maxwell-Modell erhält man einen halbkreisförmigen Kurvenverlauf (Linie). Ist das der Fall, dann ist die mittlere Lebensdauer der Mizellen λ_{BREAK} viel kleiner als die Reptationszeit λ_{REP} . Zu erkennen ist, dass die MDMAO-HNO₃ Tensidformulierung I (Symbole) bei kleinen Frequenzen (bis ca. 10 rad/s) das Verhalten eines idealen Maxwell-Modell zeigt. Eine Abweichung von dem idealen Maxwell-Verhalten tritt erst bei höheren Frequenzen auf. Diese Abweichung kann damit erklärt

werden, dass bei höheren Frequenzen die Reibungskraft der Lösungsmittelmoleküle mit berücksichtigt wird (Rouse Dynamik, Kapitel 2.3.4).

Das Relaxationsverhalten der MDMAO-HNO₃ Tensidformulierung I ist durch ein breites Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ charakterisiert.

In Abbildung 50 ist das aus dem Frequenzspektrum in Abbildung 47 berechnete Relaxationszeitspektrum dargestellt. Die Umrechnung der Daten aus dem Frequenzspektrum in das Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ erfolgte durch Integration der Gleichungen 137 und 138.

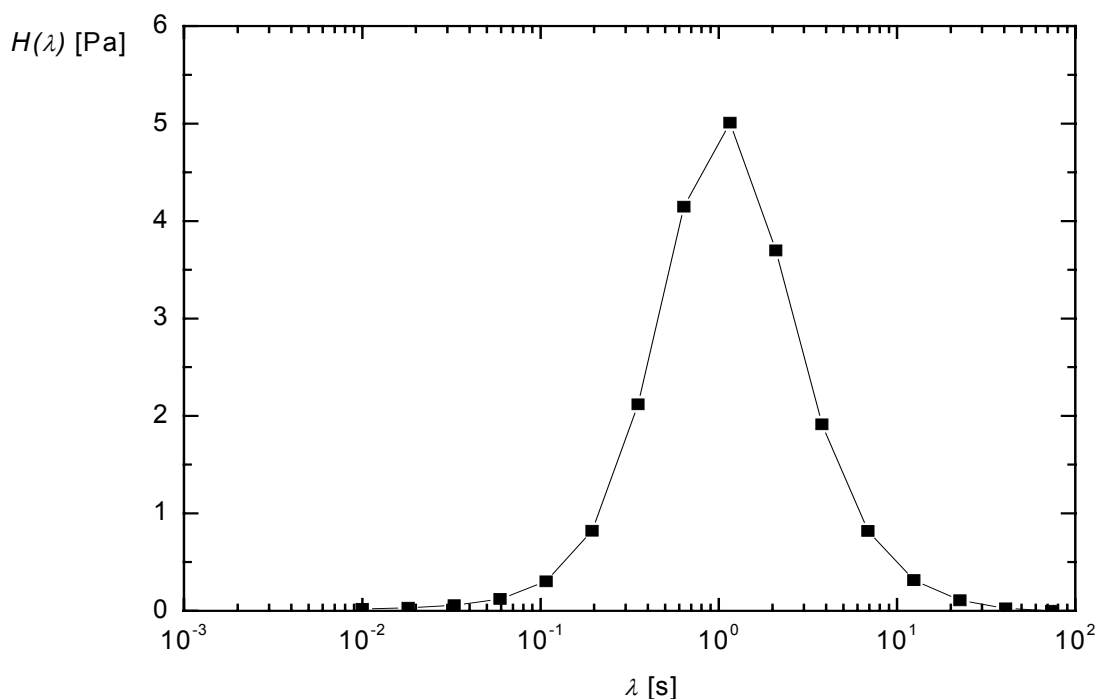


Abbildung 50: Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ [Pa] als Funktion der Relaxationszeit λ [s] ($T = 20\text{ °C}$, MDMAO-HNO₃). Das Spektrum ist aus dem Frequenzspektrum in Abbildung 47 ermittelt worden.

Das Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ in Abbildung 50 zeigt bei einer Relaxationszeit von $\lambda = 1,05\text{ s}$ einen Peak, der die terminale Relaxationszeit charakterisiert. Nach diesem Peak fällt das Spektrum sehr schnell ab.

Die breite Linie, die auch als Spektrum gedeutet werden kann, kommt durch die geringe Datendichte im Transformationsverfahren und den begrenzt betrachteten Frequenzbereich zustande.

Für die MDMAO- HNO_3 Tensidformulierung I wird in einem Relaxationsversuch, nach Anlegen einer zeitlich konstanten Deformation von $\gamma = 10\%$, ein monoexponentieller Schubspannungsabfall beobachtet.

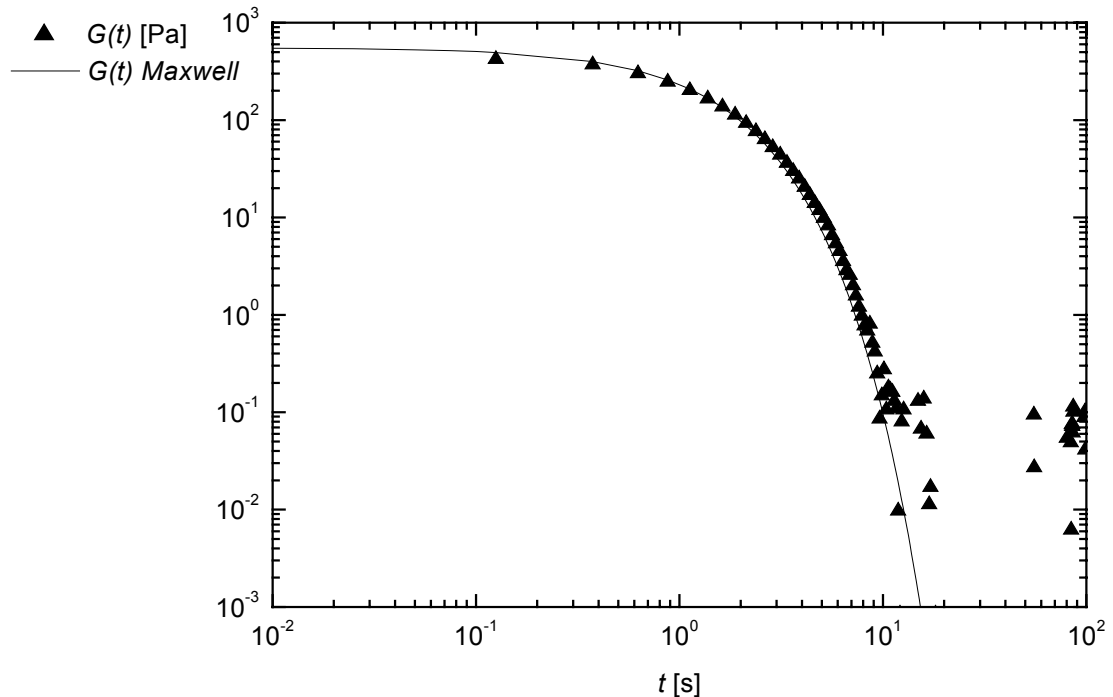


Abbildung 51: Relaxationsmodul $G(t)$ [Pa] als Funktion der Zeit t [s] ($\gamma = 10\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, MDMAO- HNO_3). Die Messwerte sind durch die Symbole, der theoretische Verlauf durch die durchgezogene Linie dargestellt.

In Abbildung 51 ist der zeitabhängige Verlauf des Relaxationsmoduls $G(t)$ durch die Symbole und der theoretische Verlauf einer monoexponentiellen Relaxation nach der Gleichung von Maxwell (Gl. 22) durch die durchgezogene Linie dargestellt.

Während der Messung findet keine chemische Veränderung der Probe statt. Es werden nur temporäre physikalische Strukturveränderungen und Orientierungen in Deformationsrichtung erfasst.

Der Verlauf in Abbildung 51 zeigt einen Strukturabbau, z.B. durch Entschlaufung oder durch abnehmende Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen.

Aus dem zeitabhängigen Verlauf des Relaxationsmoduls $G(t)$ wird sowohl das Frequenzspektrum der dynamischen Moduln (Abb. 52) als auch das Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ (Abb. 53) berechnet.

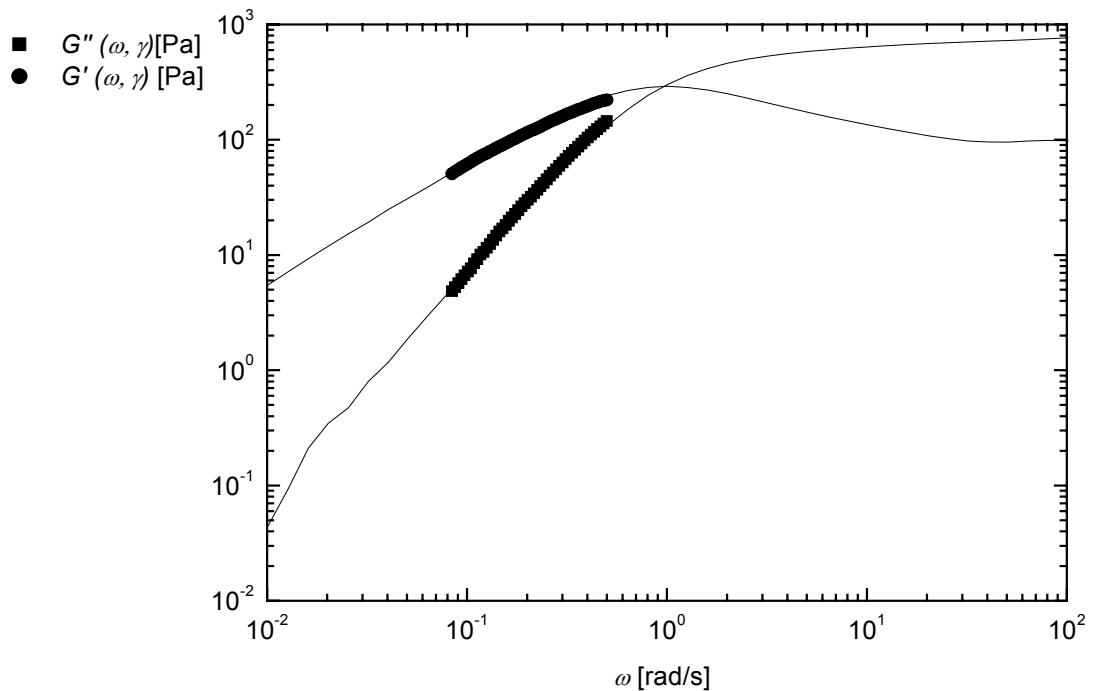


Abbildung 52: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa] und Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] als Funktion der Kreisfrequenz ω [rad/s] ($\gamma = 10\%$, $T = 20\text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die Symbole sind aus dem Relaxationsmodul $G(t)$ [Pa] berechnet, während die Linien aus dem Frequenzversuch direkt ermittelt wurden.

In Abbildung 52 ist das aus dem Relaxationsmodul $G(t)$ berechnete Frequenzspektrum dargestellt. Für die Konvertierung der Daten des Relaxationsmoduls $G(t)$ in die beiden dynamischen Moduln $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ wurde die Näherungsgleichung von Schwarzl [112] angewendet (Kapitel 3.2.5).

Zu erkennen ist eine gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten Werte aus dem Relaxationsmodul $G(t)$ (Linien) mit den experimentell ermittelten Werten aus dem Frequenztest (Symbole) für den Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ und den Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ aus Abbildung 47.

Die mittlere Relaxationszeit des Ein-Moden-Maxwell-Elements wird wiederum mit $\lambda = 1,05\text{ s}$ ermittelt.

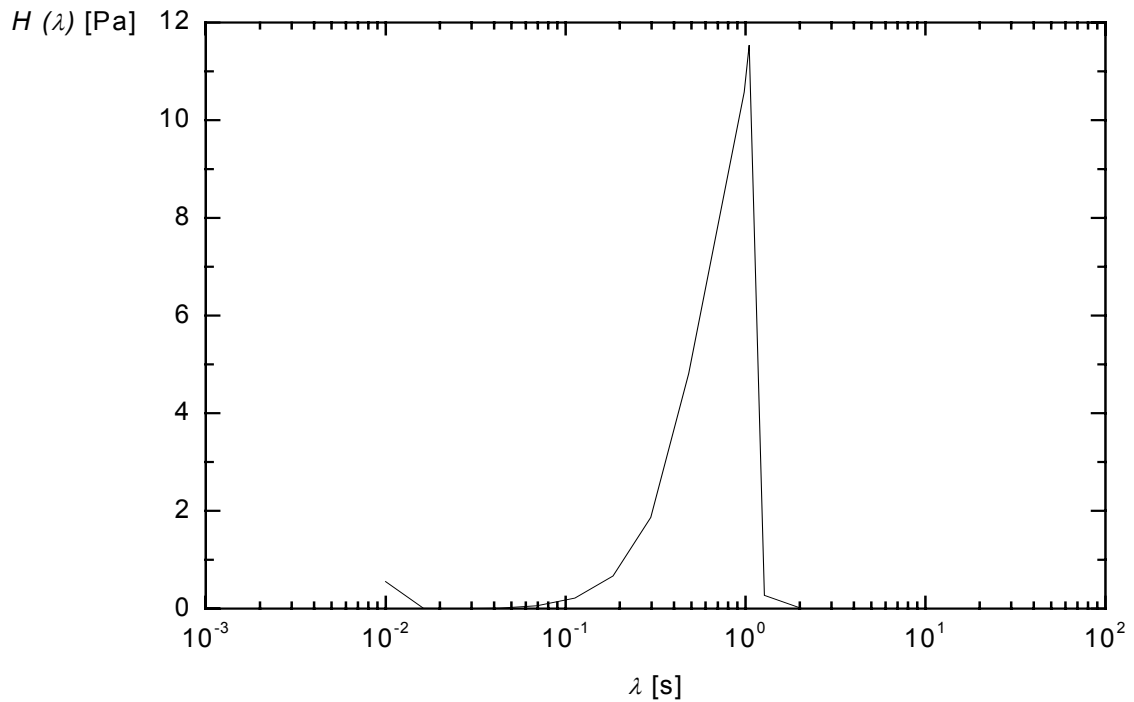


Abbildung 53: Aus dem Relaxationsmodul $G(t)$ [Pa] berechnetes Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ [Pa] als Funktion der Relaxationszeit λ [s] ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, MDMAO- HNO_3).

In Abbildung 53 ist das aus dem Relaxationsmodul $G(t)$ berechnete Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ als Funktion der Relaxationszeit λ aufgetragen. Die Umrechnung der Daten aus dem Relaxationsmodul $G(t)$ in das Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ und umgekehrt erfolgte durch Integration der Gleichung 136 (Kapitel 3.2.5)

Das monoexponentielle Relaxationsverhalten wird auch in diesem Relaxationszeitspektrum durch eine einzige Relaxationszeit von $\lambda = 1,05\text{ s}$ charakterisiert. Die relativ breite Linie kann auch in diesem Fall durch die geringe Datendichte im Transformationsverfahren und den begrenzt betrachteten Frequenzbereich begründet werden.

4.3.3.2 Scherratenversuche der Tensidformulierung I

Bei viskoelastischen Systemen kann der Scherratenversuch Normalspannungen detektieren, die Auskunft über die elastischen Eigenschaften der Tensidformulierung liefern.

Die experimentell ermittelten Daten werden normiert und mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells, der Yamamoto-Relation, der Laun-Regel, der Cox-Merz-Regel und der Gleißle-Spiegelrelation verglichen.

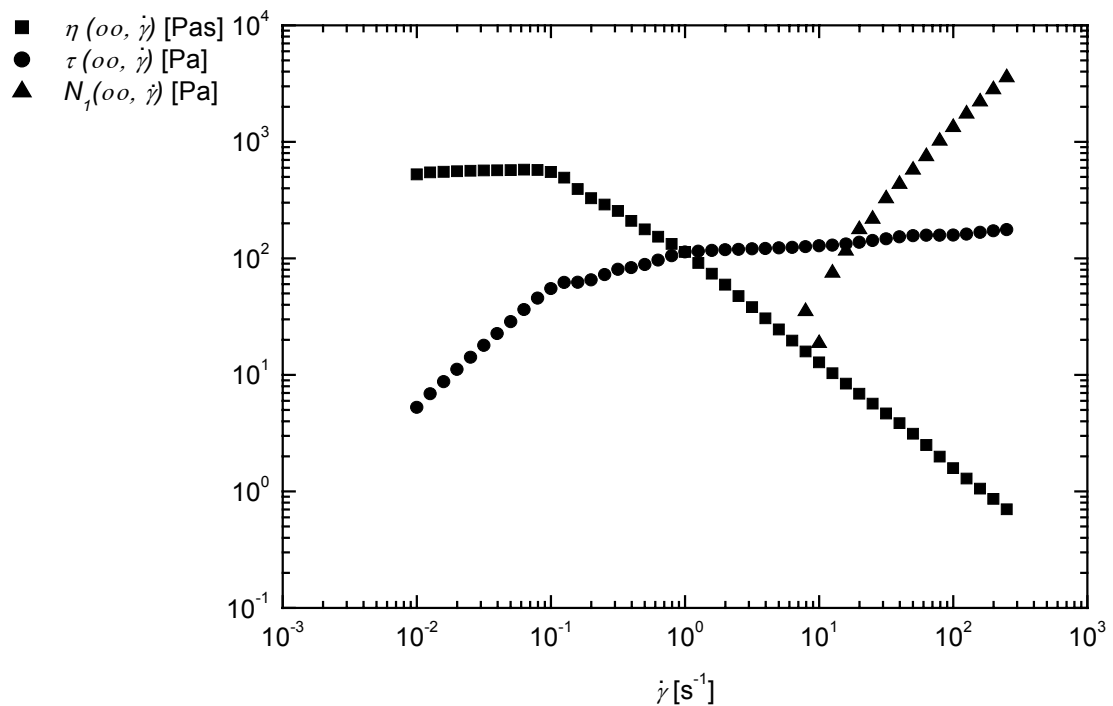


Abbildung 54: Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa], Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa·s] und die erste Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa] als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] ($T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3).

Zum direkten Vergleich zwischen den viskosen und den elastischen Spannungen ist in der Abbildung 54, neben dem Verlauf der Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$, der Verlauf der Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ (viskoser Anteil) und der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ (elastischer Anteil) aufgetragen. Die Messwerte der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ werden dabei um den Trägheitseinfluss korrigiert

(Anhang 7.2.1). Daraus ergibt sich, dass bei der Bestimmung der ersten Normalspannungsdifferenz N_I die Korrektur $(N_I)_k$ zu den experimentell gemessenen Werten addiert werden muss.

Während bei sehr geringen Geschwindigkeitsgefällen die viskoelastische MDMAO-HNO₃ Tensidformulierung überwiegend viskos ist und das Messen der elastischen Komponente vernachlässigt werden kann, ist dies bei höheren Geschwindigkeitsgefälle genau umgekehrt.

Man erkennt, dass bereits bei relativ geringen Schergeschwindigkeiten ($\dot{\gamma} \cong 10 \text{ s}^{-1}$) die elastische Kraft $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ größer wird als die Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$.

Die hohe Nullviskosität $\eta_0 = 577 \text{ Pas}$ spricht auch wegen der vorhandenen elastischen Anteile in der Lösung für ein temporäres Netzwerk. Die Nullviskosität η_0 ist dabei definiert als die Viskosität bei einer Scherrate, die gegen Null geht.

Die wesentlich geringere Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ der Tensidformulierung bei höheren Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ ergibt sich aufgrund der strömungsinduzierten Orientierung der Mizellaggregate in der Lösung.

In Abbildung 55 werden die normierten Daten des Betrags der komplexen Viskosität $|\eta^*|_n(\chi, \xi)$ und die normierten Daten der Scherviskosität $\eta_n(\infty, \chi)$ mit den Vorraussagen des Giesekus-Modells verglichen.

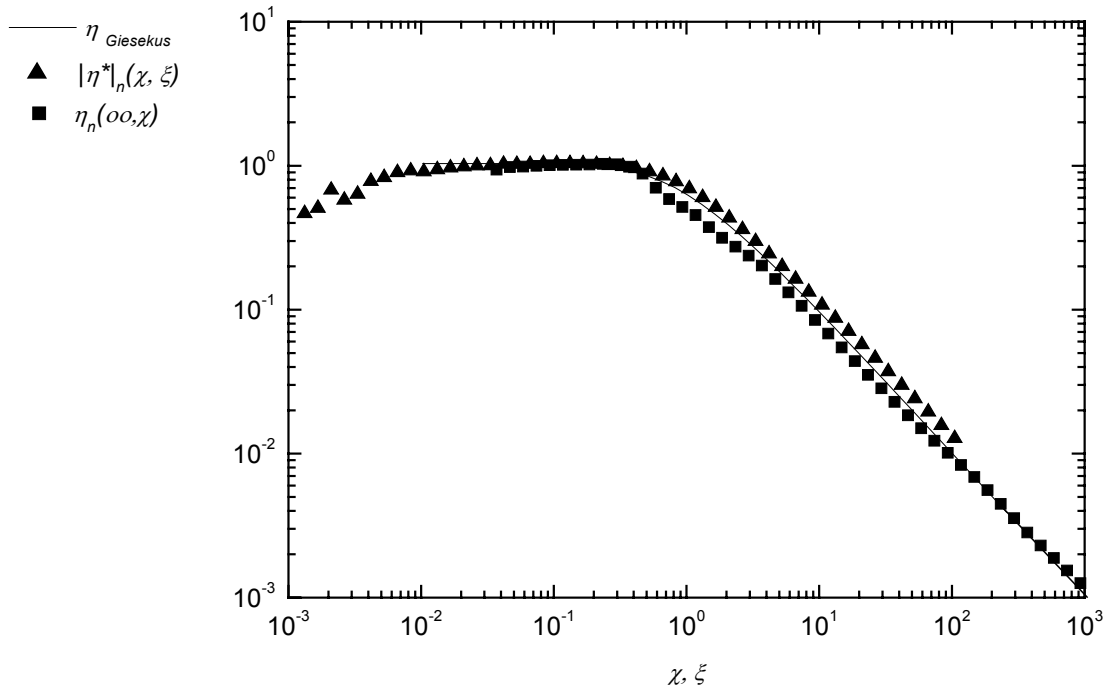


Abbildung 55: Normierter Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|_n(\chi, \xi)$ und normierte Scherviskosität $\eta_n(\infty, \chi)$ als Funktion der normierten Kreisfrequenz ξ bzw. der normierten Scherrate χ ($T = 20\text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells durch die Linie dargestellt.

Eine Übereinstimmung der normierten experimentellen Daten für die Scherviskosität $\eta_n(\infty, \chi)$ und des Betrages der komplexen Viskosität $|\eta^*|_n(\chi, \xi)$ mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells wird für einen Anisotropiefaktor von $\alpha = 0,5$ erreicht. Bei der Wahl des Anisotropiefaktors von $\alpha = 0,5$ wird zudem die Cox-Merz-Regel erfüllt (Kapitel 2.4.1). Die Cox-Merz-Regel verknüpft die linearen und nicht-linearen Eigenschaften durch Vergleich des Betrags der komplexen Viskosität $|\eta^*|_n(\chi, \xi)$ mit der Scherviskosität $\eta_n(\infty, \chi)$. Diese Regel wird hauptsächlich dazu benutzt, um dynamische Spektren und Scherfunktionen jeweils gegenseitig zu ergänzen oder sogar zu ersetzen, falls die entsprechenden Daten experimentell nicht zugänglich sind.

Die Bestimmung des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$ ist neben der direkten Messung in Scherversuchen durch die Yamamoto-Relation auf indirektem Weg möglich. Dazu werden für verschiedene Scherraten $\dot{\gamma}$, Relaxationsversuche aus konstanter Scherrate durchgeführt und der Normalspannungskoeffizient nach Yamamoto $\Psi_{1n}(\chi)_{YM}$ für diese Scherrate $\dot{\gamma}$ durch Integration über das Abklingverhalten der Schubspannung $\tau(t, \dot{\gamma})$ nach Gleichung 102 berechnet. Die normierten Daten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$ aus dem Scherratenversuch und die über die Yamamoto-Relation aus den Relaxationsversuchen bestimmten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\chi)_{YM}$ werden in Abbildung 56 mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells verglichen.

Die Übereinstimmung der normierten experimentellen Daten für den ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$ nach Giesekus und den aus der Yamamoto-Relation bestimmten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\chi)_{YM}$ mit den theoretischen Voraussagen für den ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$ wird mit dem Anisotropiefaktor $\alpha = 0,5$ erreicht. Die Yamamoto-Relation geht somit in das Giesekus-Modell ein.

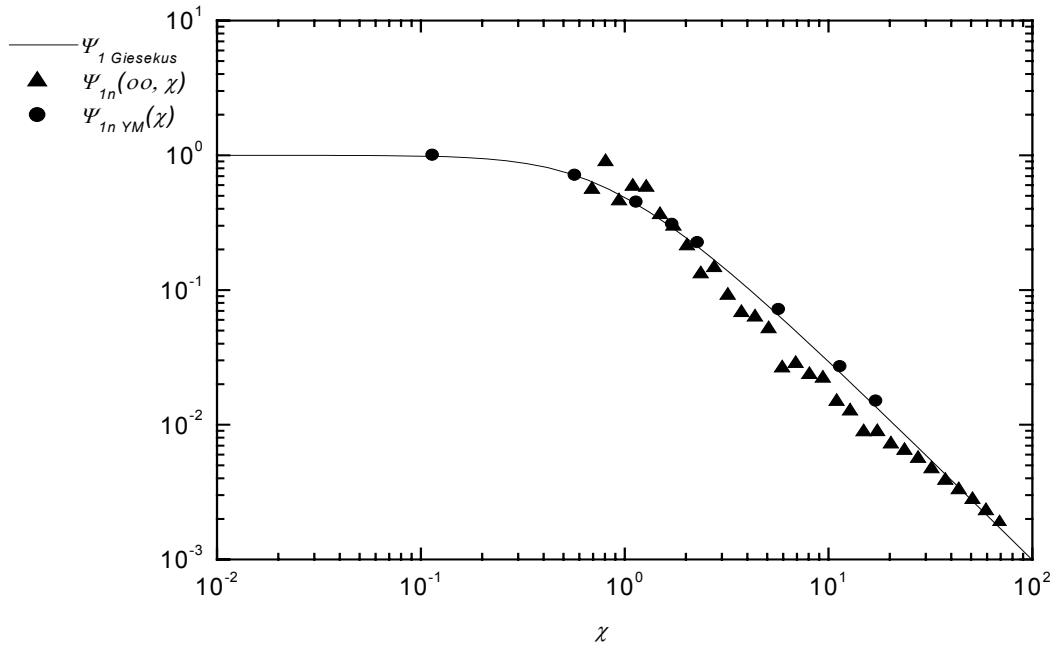


Abbildung 56: Normierter erster Normalspannungskoeffizient $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$ und normierter erster Normalspannungskoeffizient nach Yamamoto $\Psi_{1n}(\chi)_{\text{YM}}$ als Funktion der normierten Scherrate χ ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, MDMAO- HNO_3).

Die normierten Daten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$ aus dem Scherratenversuch und für den Elastizitätskoeffizienten $G'(\xi, \gamma) / \xi_n^2$ aus dem Frequenzversuch werden in Abbildung 57 mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells verglichen.

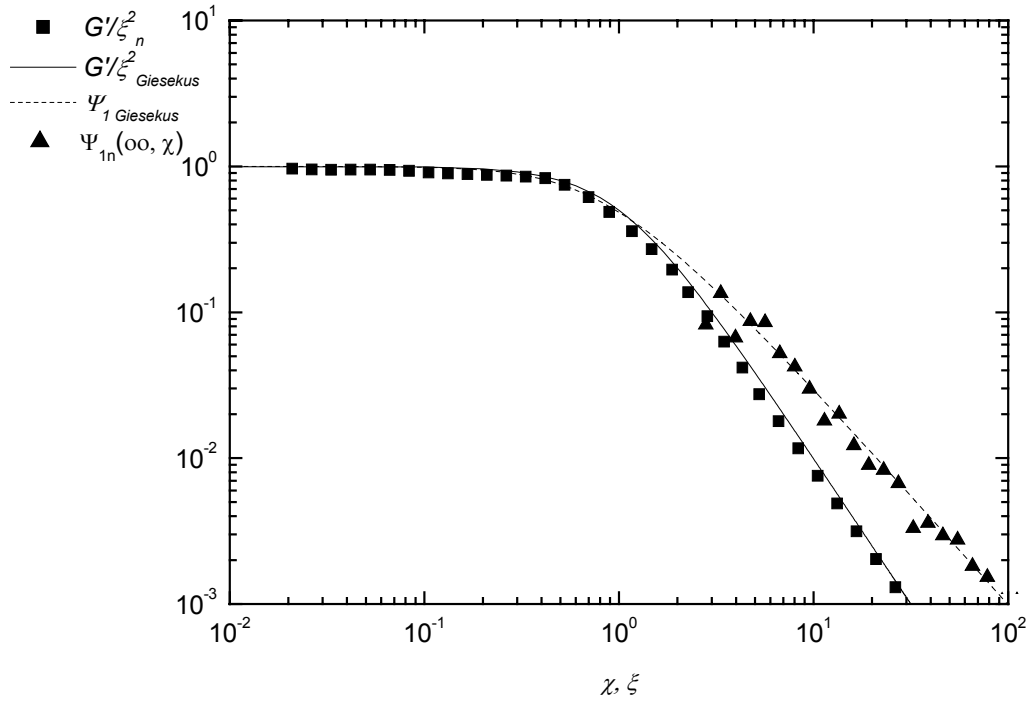


Abbildung 57: Normierter erster Normalspannungskoeffizient $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$ und normierter Elastizitätskoeffizient $G'(\xi, \gamma)/\xi_n^2$ als Funktion der normierten Scherrate χ und der normierten Kreisfrequenz ξ ($T = 20^\circ\text{C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells sind durch die Linien dargestellt.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten für den ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}(\infty, \chi)$ und den Elastizitätskoeffizienten $G'(\xi, \gamma)/\xi_n^2$ mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells $\Psi_{1\text{Giesekus}}$ zeigt, dass die Laun-Regel im Giesekus-Modell berücksichtigt wird. Die Laun-Regel eignet sich demnach zur Ergänzung dynamischer Spektren oder Scherfunktionen.

4.3.3.3 Spannversuche der Tensidformulierung I

Durch die Ausführung von Spannversuchen [52, 69] können ergänzende Informationen zur Viskoelastizität erhalten werden. Die zeitabhängigen Spannungsmessungen ergeben sich aus den Anlauf- bzw. Abklingvorgängen des Schubspannungs- sowie des Normalspannungs-Zeitverhaltens.

Die experimentellen Daten der normierten Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und des normierten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ werden in den Abbildungen 58 - 65, für Schrittweise erhöhte Scherraten von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 15,0 \text{ s}^{-1}$, mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells verglichen. Den Messwerten für den ersten Normalspannungskoeffizienten wird der Korrekturfaktor $(N_I)_k$ hinzuaddiert (7.2.1).

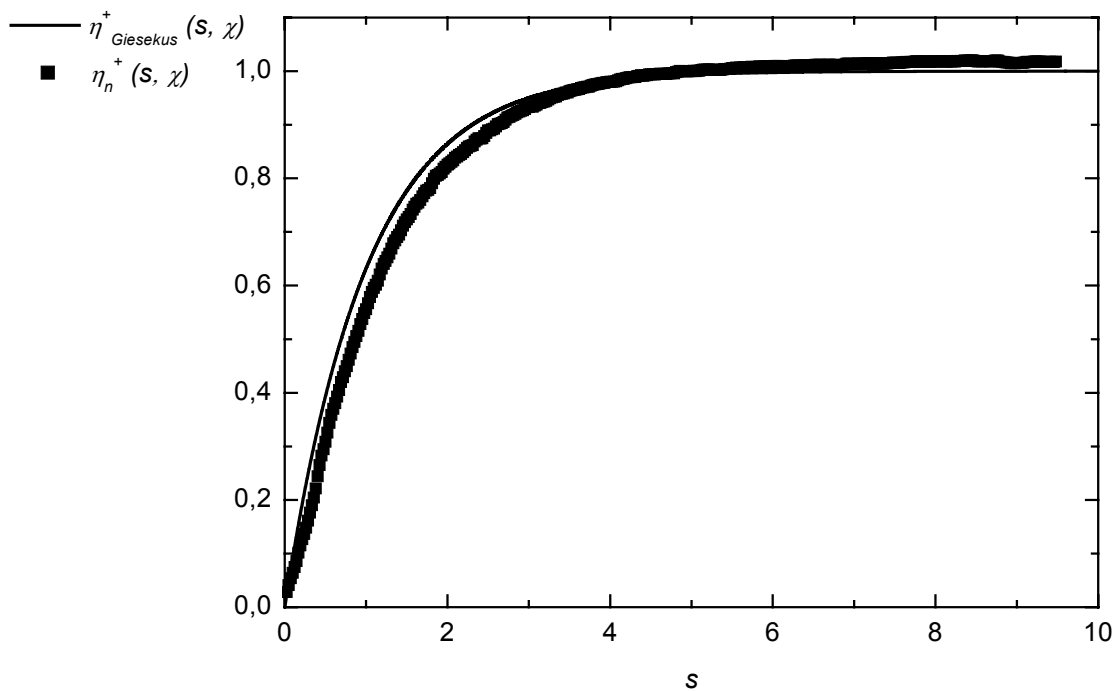


Abbildung 58: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 0,105$, lineare Antwortfunktion, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{Giesekus}^+(s, \chi)$ durch die Linie dargestellt.

Zur Zeit $s = 0$ wird eine konstante Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ vorgegeben. Auf diese Weise erhält man den Verlauf der Spannviskosität $\eta^+(t, \dot{\gamma})$ über die Zeit für eine Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$.

In Abbildung 58 zeigen die experimentell ermittelten Daten (Symbole) für die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen (Linien) des Ein-Moden-Giesekus-Modells $\eta_{\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$. Die Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ steigt zunächst exponentiell an, um einen zeitlich stabilen Plateauwert zu erreichen.

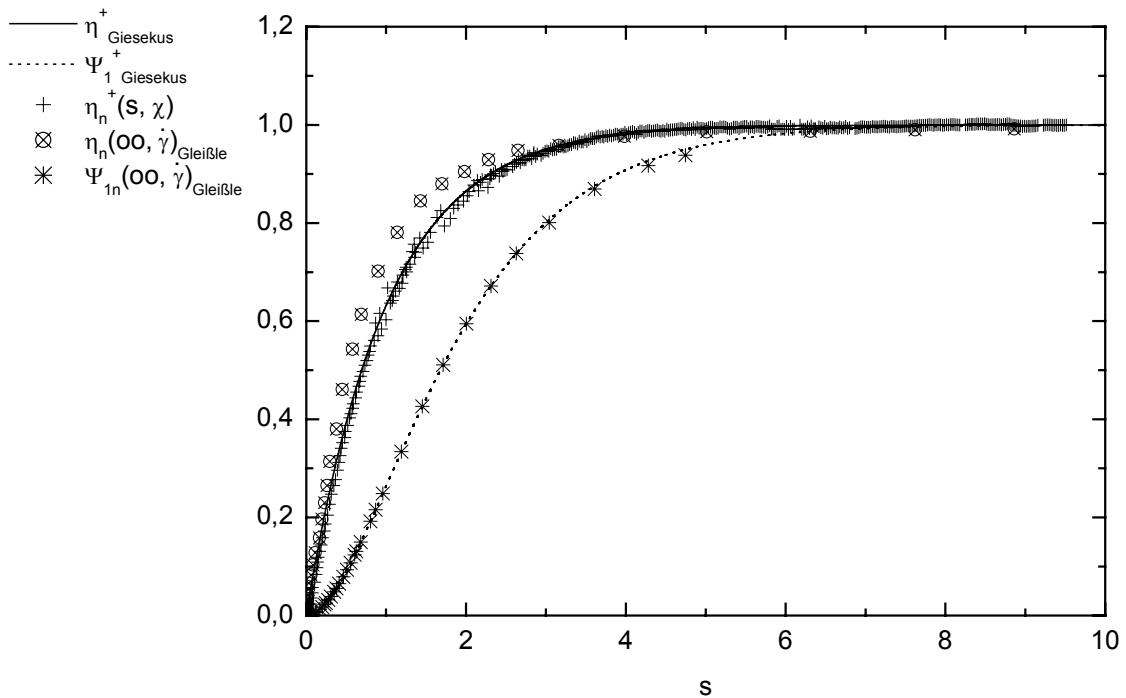


Abbildung 59: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 0,525$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO-HNO₃). Die experimentellen Daten und die normierten Daten der Gleißle-Spiegelrelation sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$, $\Psi_{1\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

Das theoretische Anlaufverhalten des normierten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1\text{Giesekus}}^+$ zeigt ebenfalls einen Anstieg mit zeitlich konstantem Endwert. Der direkte

Vergleich mit den experimentellen Daten des Anlaufverhaltens des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \dot{\gamma})$ ist für die Formulierung I (MDMAO-HNO₃) bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ nicht möglich, da die Normalspannungsdifferenz zu gering ist.

Die erste Gleißle-Spiegelrelation verknüpft nach Gleichung 105 die Spannviskosität $\eta_n^+(t, \dot{\gamma})$ im linearen Bereich der Scherrate $\dot{\gamma}$ mit dem Verlauf der Scherviskosität $\eta_n(\infty, \dot{\gamma})$. Die an $t = 1/\dot{\gamma}$ gespiegelten und normierten Werte der Scherviskosität $\eta_n(\infty, \dot{\gamma})$ überlagern für MDMAO-HNO₃ die Daten der Spannviskosität $\eta_n^+(t, \dot{\gamma})$. Daher stimmen die gespiegelten Werte der Scherviskosität $\eta_n(\infty, \dot{\gamma})$ auch mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells mit dem Anisotropiefaktor $\alpha = 0,5$ überein. Die erste Gleißle-Spiegelrelation geht somit in die Giesekus-Theorie ein.

Die zweite Gleißle-Spiegelrelation verknüpft das Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(t, \dot{\gamma})$ mit den stationären Werten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(\infty, \dot{\gamma})$. Zur Überlagerung muss der erste Normalspannungskoeffizient $\Psi_{1n}^+(\infty, \dot{\gamma})$ nach Gleichung 106 an $k/\dot{\gamma}$ gespiegelt werden, wobei k einen Verschiebungsfaktor auf der Abzisse darstellt. Im Gegensatz zu polymeren Lösungen ($2 \leq k \leq 4$) zeigt MDMAO-HNO₃ den Verschiebungsfaktor $k = 1$. Zur Überlagerung der beiden Materialfunktionen ist daher keine Verschiebung nötig. Der direkte Vergleich mit den experimentellen Daten des Anlaufverhaltens des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(t, \dot{\gamma})$ ist für die Formulierung I (MDMAO-HNO₃) nicht möglich, da die Normalspannungsdifferenzen zu gering sind. Die gespiegelten Werte des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(\infty, \dot{\gamma})$ überlagern jedoch die theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells. Die Übereinstimmung der zweiten Gleißle-Spiegelrelation mit der Giesekus-Theorie ist ebenfalls bestätigt.

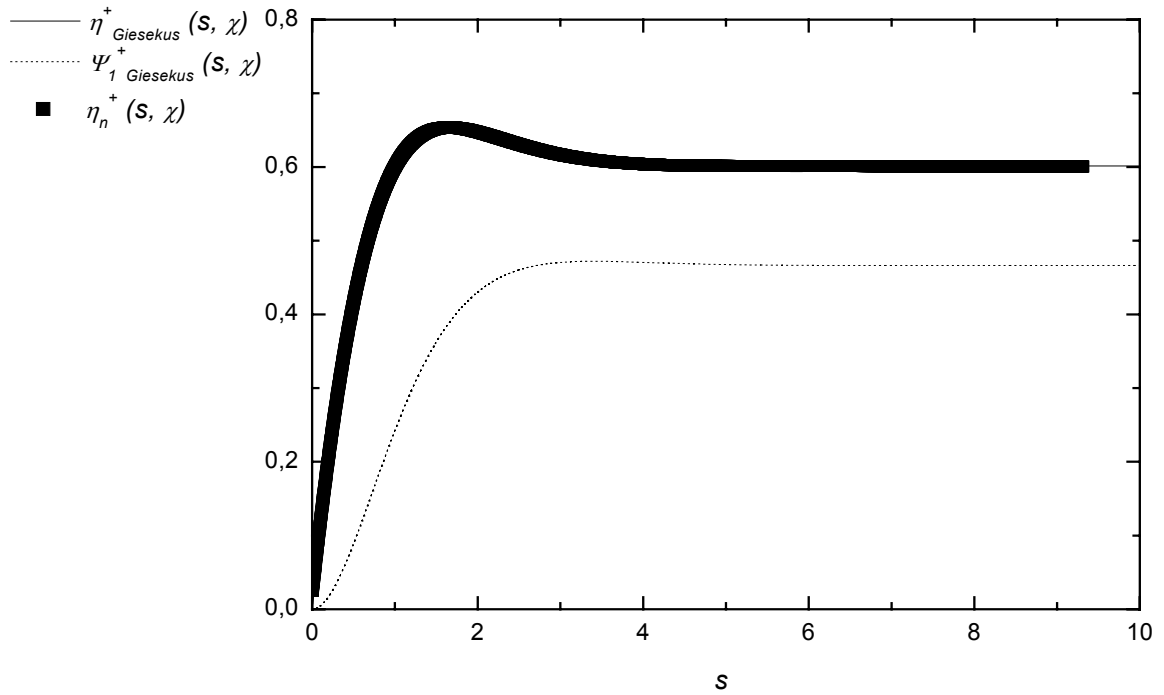


Abbildung 60: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 1,05$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO-HNO₃). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$, $\Psi_{1 \text{ Giesekus}}^+(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

Bei einer Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ wird ein Anlaufvorgang beobachtet, der sich dadurch bemerkbar macht, dass die experimentellen Werte für die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und die theoretischen Werte nach dem Giesekus-Modell zunächst stark ansteigen, ein Maximum durchlaufen, um danach in ein zeitlich konstantes Plateau überzugehen (Abb.60).

Das theoretische Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ zeigt ebenfalls einen Anstieg, der in einem Plateau endet.

Das „Überschießen“ der Spannung über den stationären Wert lässt sich darauf zurückführen, dass die Deformationsgeschwindigkeit so groß ist, dass das Tensidfluid nicht mehr reagieren kann, d.h. dass die Stäbchen nicht mehr schnell genug aneinander abgleiten (relaxieren) können und sich daraus ein gewisser Fließwiderstand ergibt.

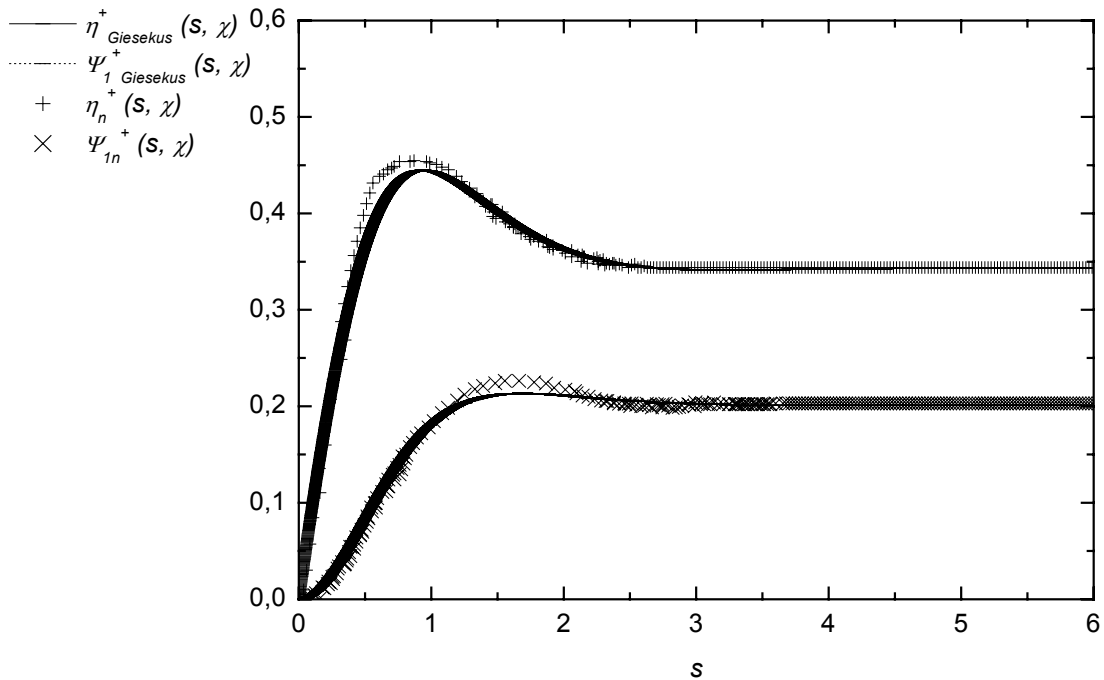


Abbildung 61: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und normiertes Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 1,575$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO-HNO₃). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{Giesekus}^+(s, \chi)$ und $\Psi_{1 Giesekus}^+(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

In Abb. 61 ist die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$ dargestellt. Bei dieser Scherrate ändert sich das Kurvenbild des Spannversuchs. Es entstehen instationäre Anlaufvorgänge mit einem Maximum kurz nach Vorgabe einer konstanten Schergeschwindigkeit. In diesem Bereich des Spannversuchs wird das System elastisch deformiert.

Die Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ steigt linear an. Dieser Zeitbereich liegt bei dem untersuchten System unterhalb von 1 s. Wird dieser Wert überschritten, beginnt der Fließprozess. Nach Durchlaufen des Maximums sinkt der viskose Widerstand, um dann in den Zustand stationären Fließens einzumünden.

Die experimentellen Daten (Symbole) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Voraussagen des Giesekus-Modells (Linien).

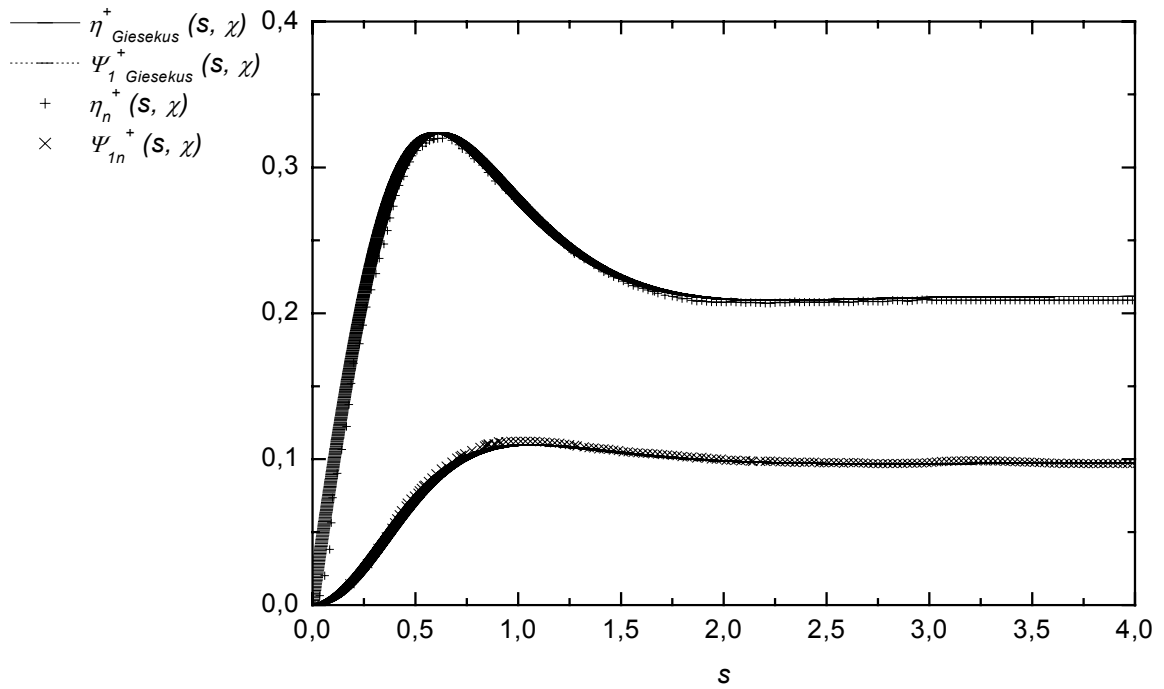


Abbildung 62: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und normiertes Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 2,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda\dot{\gamma} = 2,1$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{Giesekus}^+(s, \chi)$ und $\Psi_{1, Giesekus}^+(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

Für eine Scherrate von $\dot{\gamma} = 2,0 \text{ s}^{-1}$ ist in Abbildung 62 die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s dargestellt.

Bei dieser Scherrate ist eine nicht-lineare Antwortfunktion deutlich zu beobachten, wie sie schon in dem Spannversuch mit einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$ auftrat. Es entstehen instationäre Anlaufvorgänge mit einem Maximum kurz nach Vorgabe einer konstanten Schergeschwindigkeit. Das theoretische und experimentelle Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ zeigt ebenfalls einen Anstieg, der in einem Plateau endet.

Der Vergleich der nach dem Giesekus-Modell bestimmten theoretischen Werte für den Verlauf der Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und des Anlaufverhaltens des ersten

Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ mit den experimentellen Daten ergibt eine gute Übereinstimmung.

Deutlich nicht-lineare Antwortfunktionen werden auch bei Scherraten von $\dot{\gamma} = 5,0 \text{ s}^{-1}$, $\dot{\gamma} = 10,0 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma} = 15,0 \text{ s}^{-1}$ beobachtet. Dies ist in den Abbildungen 63 - 65 gezeigt.

Die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ zeigt bei diesen Scherraten den Anstieg mit einem Überschwinger (Overshoot), der in einem Plateaubereich endet. Das Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ verläuft jeweils analog. Für alle Scherraten wird bei einem Anisotropiefaktor von $\alpha = 0,5$, eine gute Übereinstimmung beider Materialfunktionen mit den theoretischen Daten des Giesekus-Modells gefunden.

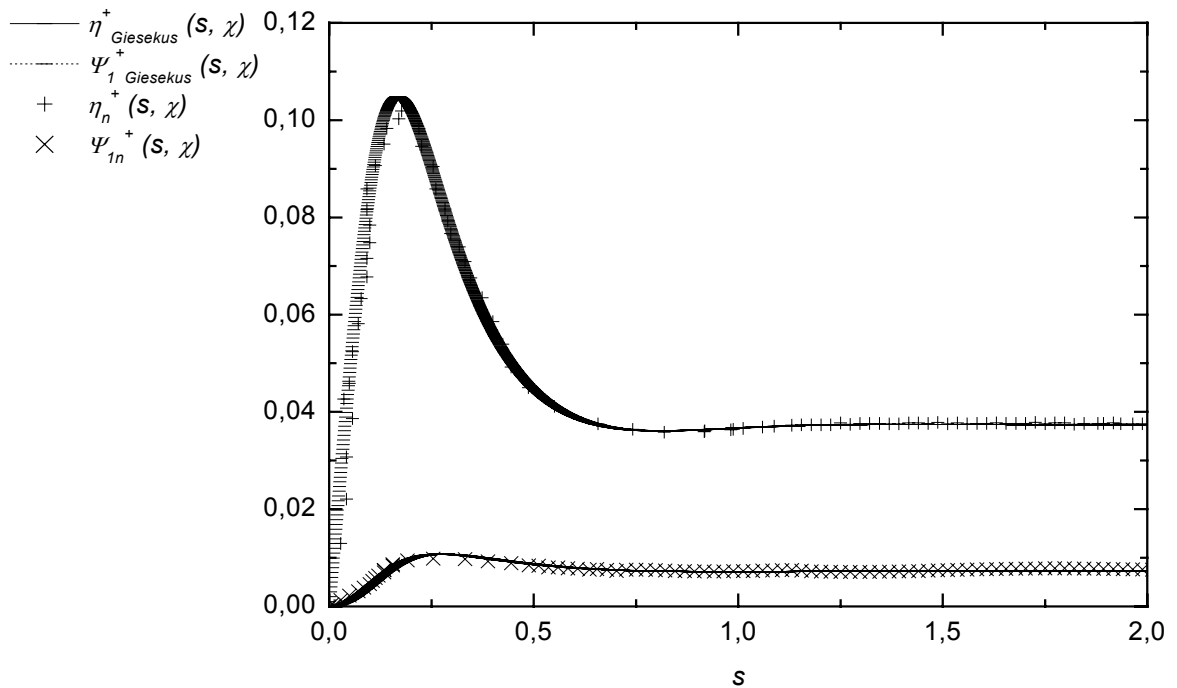


Abbildung 63: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und normiertes Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 5,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda\dot{\gamma} = 5,25$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO-HNO₃). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$ und $\Psi_{1\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

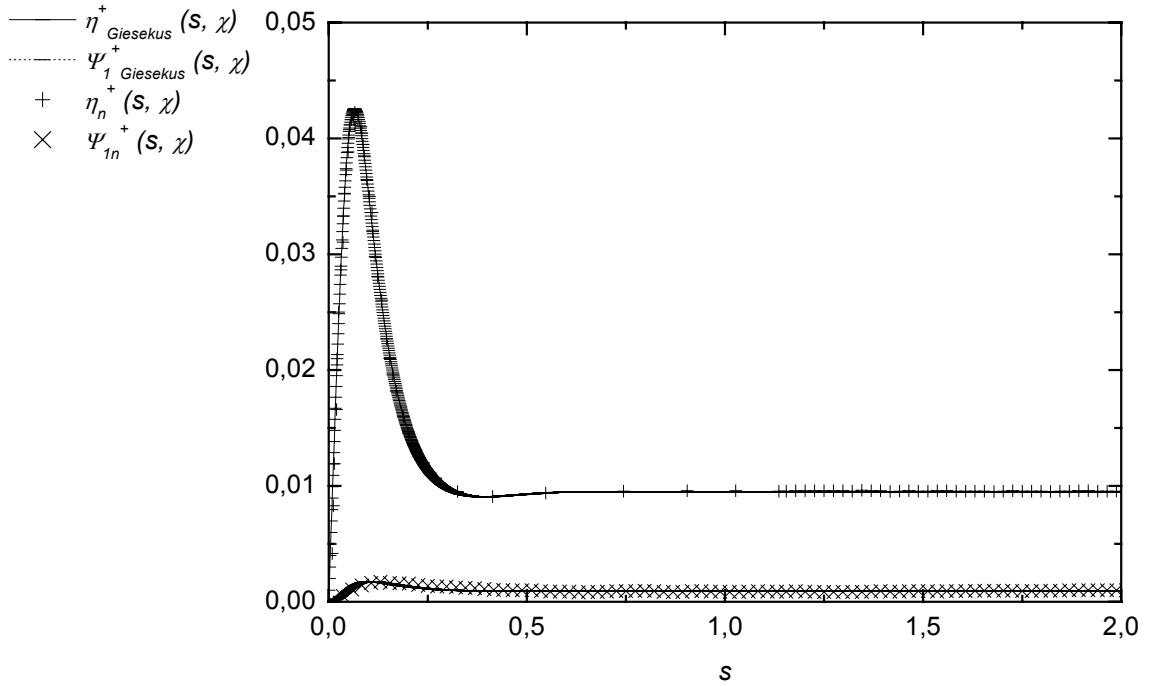


Abbildung 64: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und normiertes Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 10,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda\dot{\gamma} = 10,5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{Giesekus}^+(s, \chi)$ und $\Psi_{1\ Giesekus}^+(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

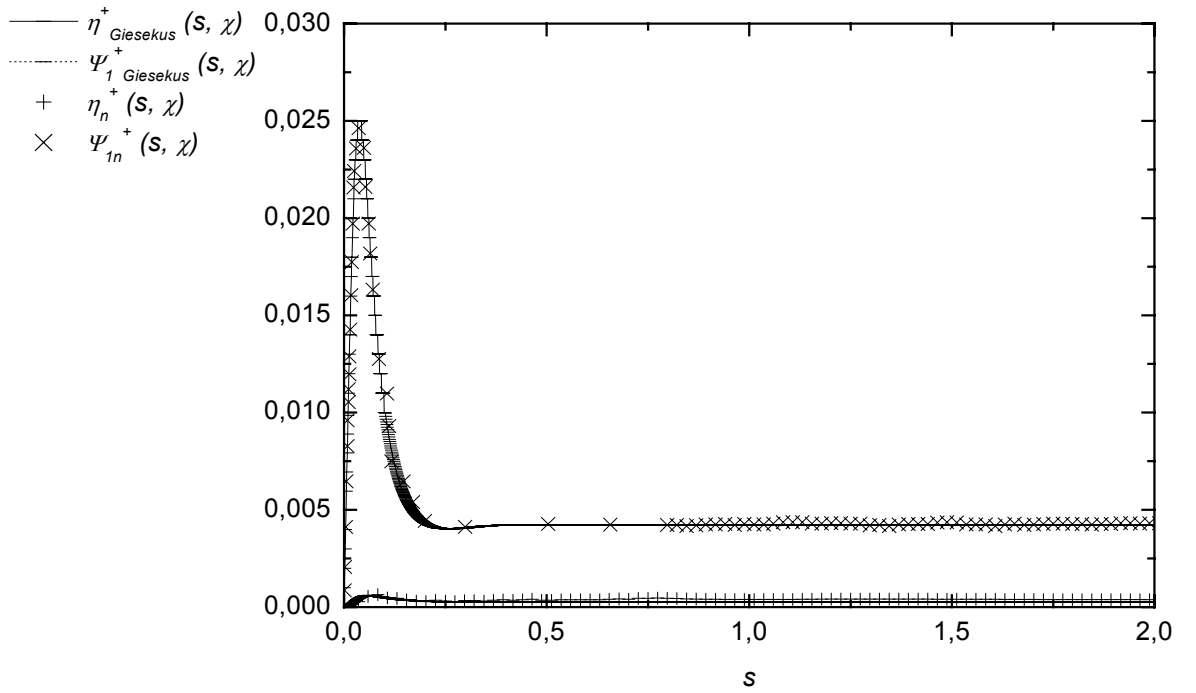


Abbildung 65: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und normiertes Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 15,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 15,75$, lineare Antwortfunktion, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$, $\Psi_{1\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

4.3.3.4 Relaxationsversuche der Tensidformulierung I

Die Relaxationsversuche nach Abschalten einer stationären Scherung stellen das zeitliche Verhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ und des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ dar.

Die Relaxationsversuche nach Abschalten einer stationären Scherung sind in den Abbildungen 66 bis 72 für die Scherraten von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ dargestellt.

Den Messwerten für den ersten Normalspannungskoeffizienten wird der Korrekturfaktor $(N_I)_k$ hinzuaddiert (Anhang 7.2.1).

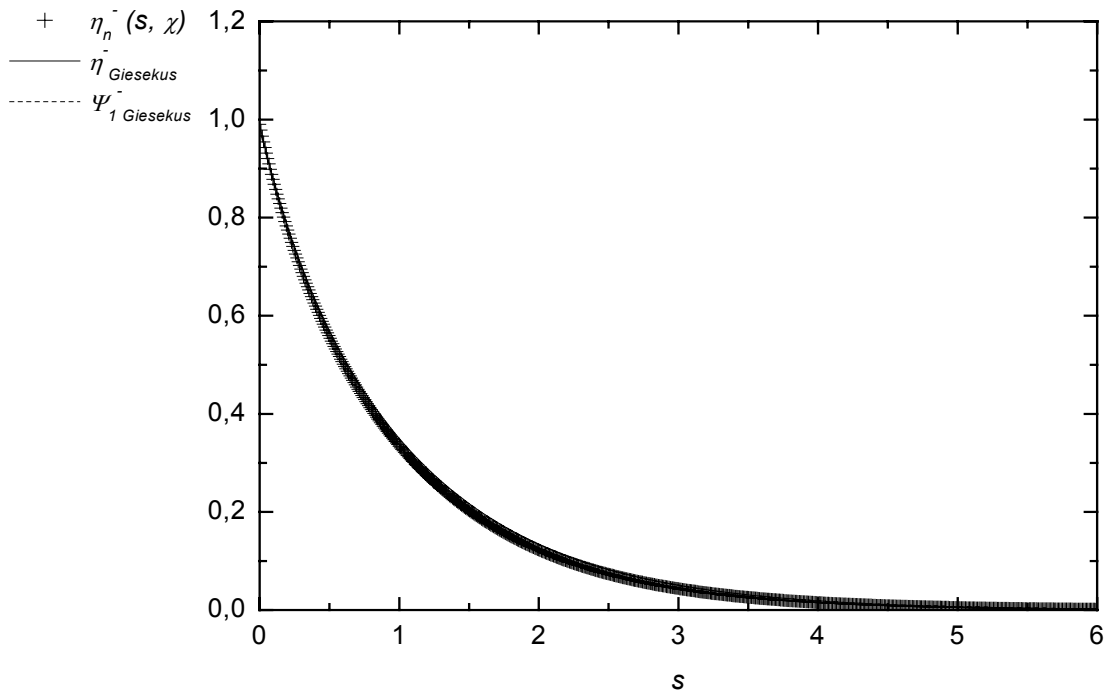


Abbildung 66: Normiertes Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 0,105$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{\text{Giesekus}}^-(s, \chi)$, $\Psi_{1\text{Giesekus}}^-(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

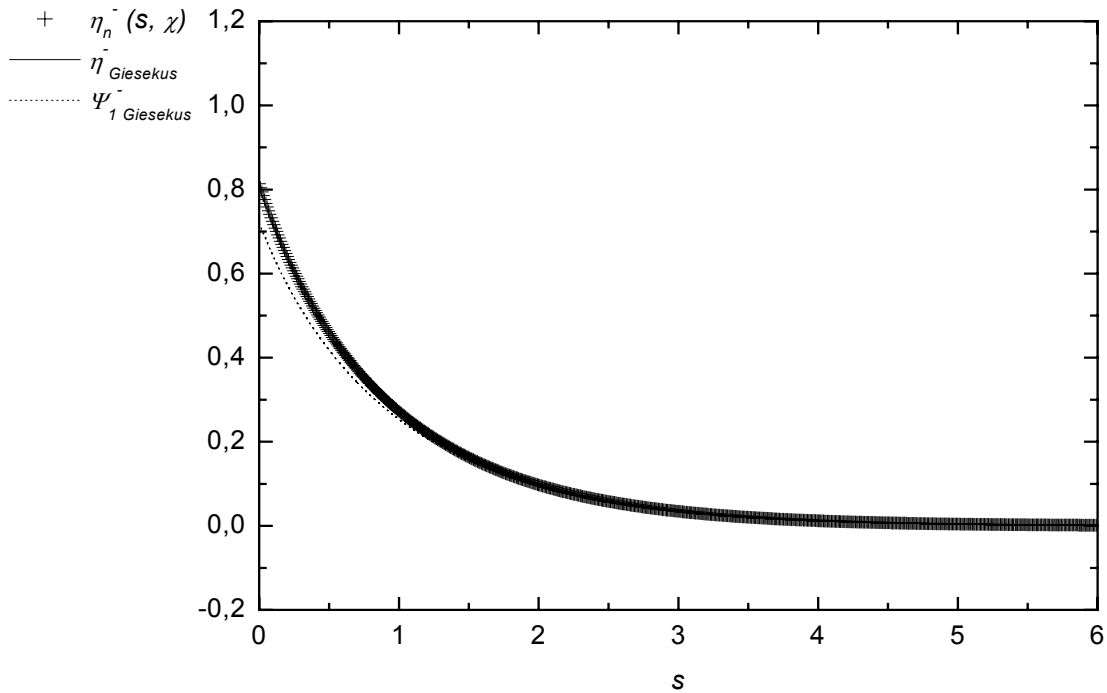


Abbildung 67: Normiertes Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,5\ \text{s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 0,525$, $T = 20\ ^\circ\text{C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{Giesekus}^-(s, \chi)$, $\Psi_{1\ Giesekus}^-(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

Das normierte Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ zeigt in den Abbildungen 66 bis 68 für eine Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1\ \text{s}^{-1}$ bis $1,0\ \text{s}^{-1}$ den Abfall aus dem jeweiligen stationären Wert der Viskosität auf Null. Bei der MDMAO- HNO_3 Formulierung I relaxieren die inneren Spannungen nach einer gewissen Zeit vollständig, d.h. es findet eine zwar zeitverzögerte, aber komplette Relaxation statt.

Eine gute Übereinstimmung der normierten Daten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ mit den theoretischen Voraussagen wird für einen Anisotropiefaktor von $\alpha = 0,5$ erreicht und ist im gesamten Verlauf zu beobachten. Das theoretische Abklingverhalten des normierten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ zeigt ebenfalls den Abfall aus dem jeweiligen stationären Wert der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ auf Null. Der direkte Vergleich mit den experimentellen Daten des Abklingverhaltens des ersten

Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ ist bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ bis $1,0 \text{ s}^{-1}$ im linearen Bereich nicht möglich, da die Normalspannungsdifferenz nicht beobachtet wird.

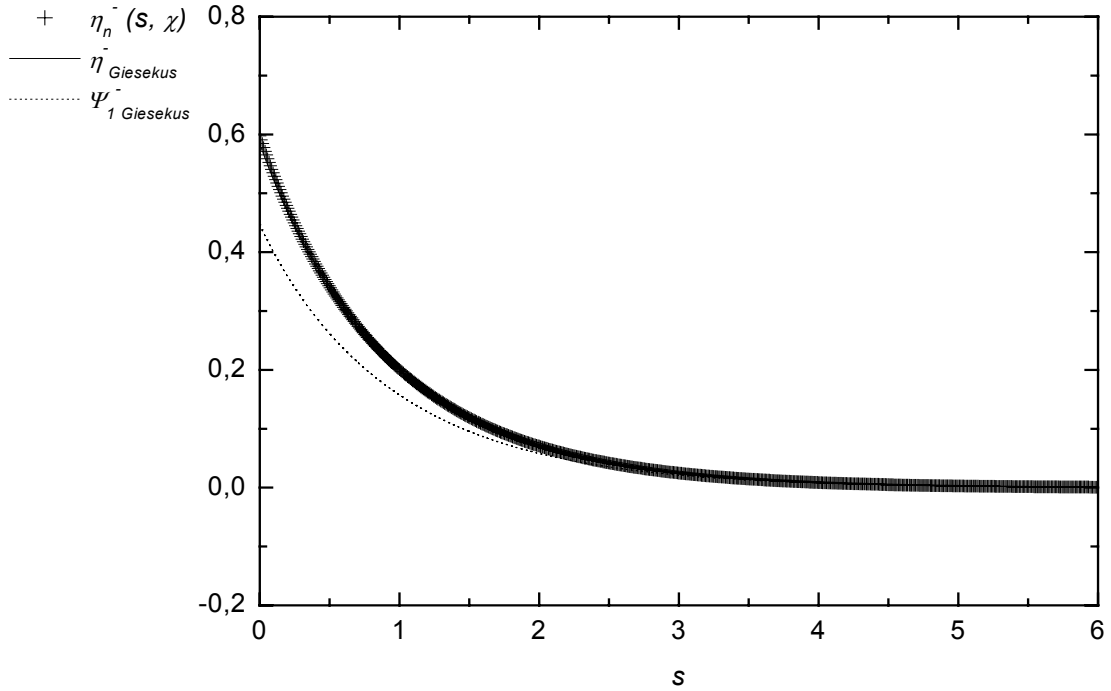


Abbildung 68: Normiertes Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda\dot{\gamma} = 1,05$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{\text{Giesekus}}^-(s, \chi)$, $\Psi_{1\text{Giesekus}}^-(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

Ab einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$ wird analog zu den Spannversuchen das Signal der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(t, \dot{\gamma})$ detektierbar. Das Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ und des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ ist in den Abbildungen 69 bis 72 für eine Scherrate von $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 15,0 \text{ s}^{-1}$ gezeigt.

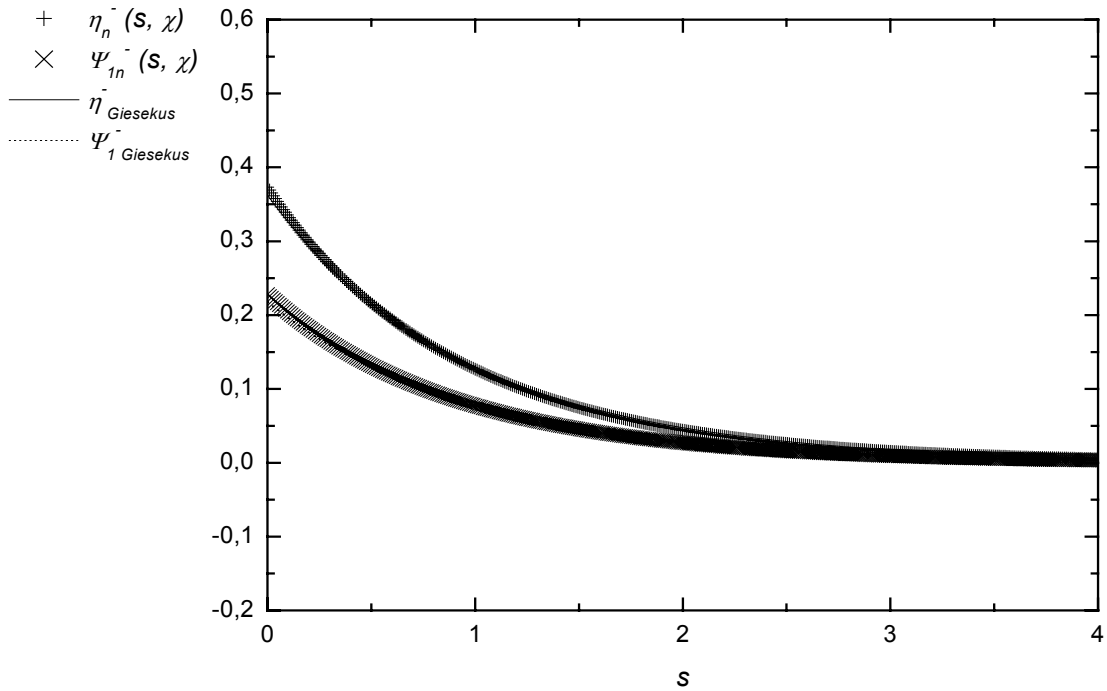


Abbildung 69: Normiertes Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ und des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 2,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 2,1$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{\text{Giesekus}}^-(s, \chi)$, $\Psi_{1 \text{ Giesekus}}^-(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

Das normierte Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ zeigt in den Abbildungen 69 bis 72 für die Scherraten von $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 15,0 \text{ s}^{-1}$ den exponentiellen Abfall aus dem stationären Wert der Viskosität auf den Wert Null. Das normierte Abklingverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ zeigt ebenfalls den exponentiellen Abfall aus dem stationären Wert auf Null. Der Vergleich mit den theoretisch ermittelten Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ und des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ zeigt für diese Relaxationsversuche eine sehr gute Übereinstimmung, wenn der Anisotropiefaktor den Wert $\alpha = 0,5$ annimmt.

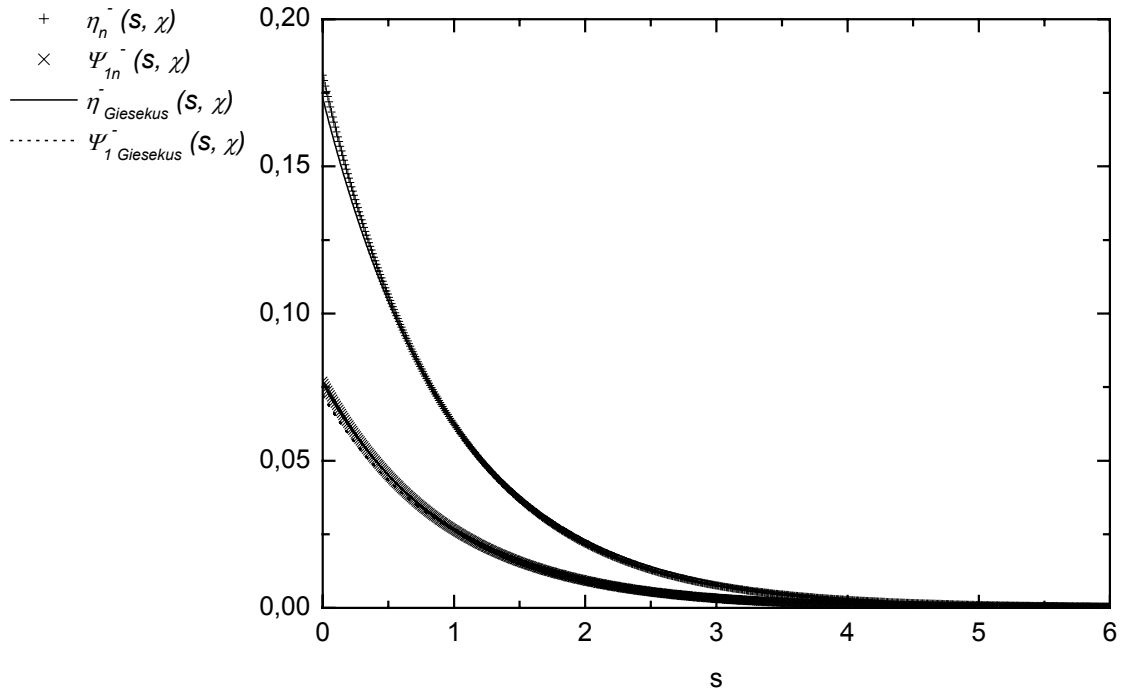


Abbildung 70: Normiertes Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ und des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 5,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 5,25$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO-HNO₃). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{Giesekus}^-(s, \chi)$, $\Psi_{1Giesekus}^-(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

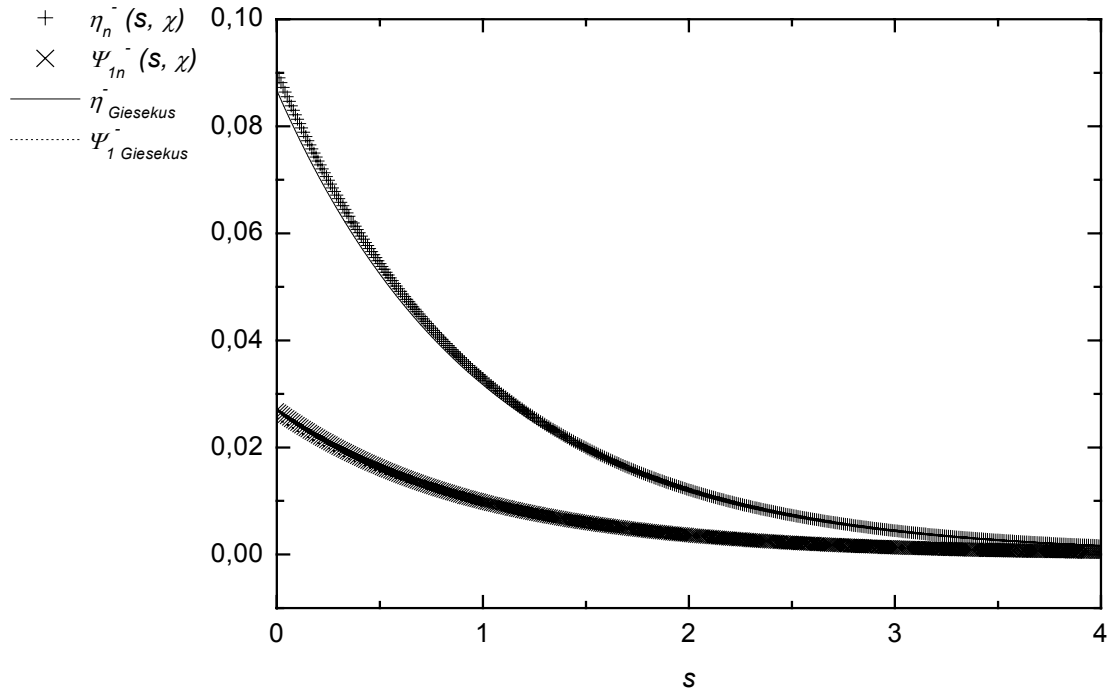


Abbildung 71: Normiertes Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ und des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 10,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda\dot{\gamma} = 10,5$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{Giesekus}^-(s, \chi)$, $\Psi_{1Giesekus}^-(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

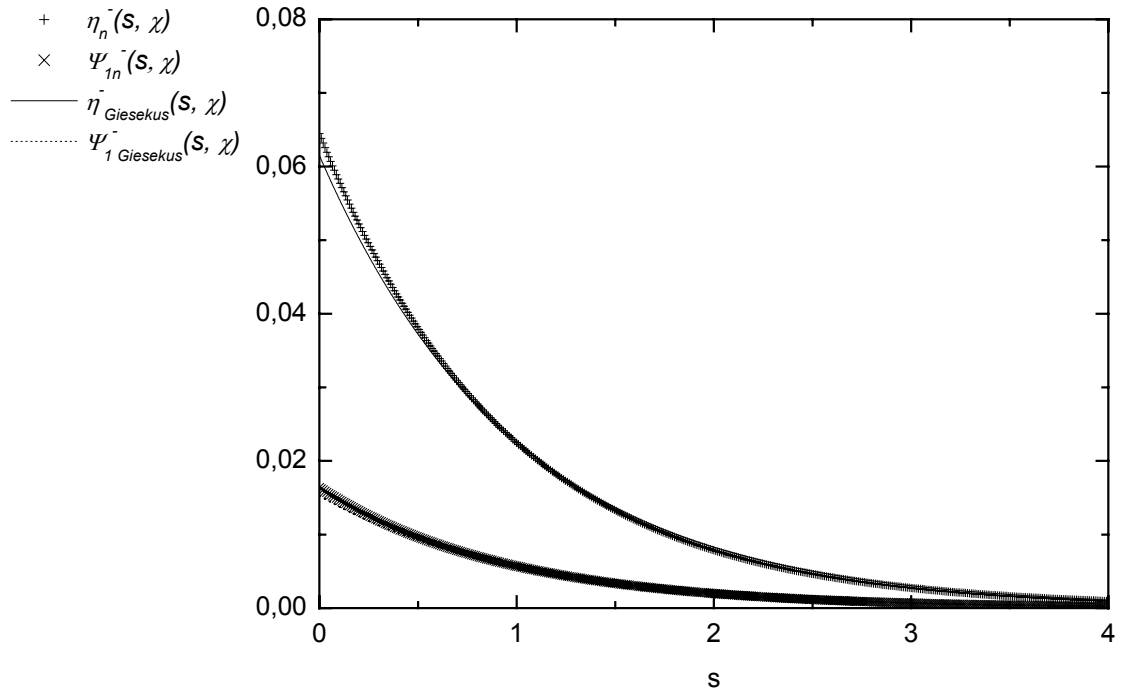


Abbildung 72: Normiertes Abklingverhalten der Viskosität $\eta_n^-(s, \chi)$ und des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^-(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 15,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 15,75$, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells $\eta_{Giesekus}^-(s, \chi)$, $\Psi_{1Giesekus}^-(s, \chi)$ durch die Linien dargestellt.

4.3.3.5 Abschließende Ergebnisdiskussion der Tensidformulierung I (MDMAO-HNO₃)

Für die MDMAO-HNO₃ Tensidformulierung I findet man innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs bei den deformationsabhängigen Versuchen das Verhalten eines idealen Maxwell-Elements.

Eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Werte findet man beim Vergleich mit den verschiedenen rheologischen Untersuchungsmethoden und für die entsprechenden Umrechnungen dieser Versuche. In allen Fällen konnte eine Relaxationszeit von $\lambda = 1,05 \text{ s} \pm 0,14 \text{ s}$ ermittelt werden.

In der Tabelle 9 sind die rheologischen Kenndaten der dynamischen Versuche zusammengefasst.

Tabelle 9: Materialfunktionen aus den dynamischen Versuchen für die MDMAO-HNO₃ Tensidformulierung.

Oszillationsdeformationsversuch	Grenzamplitude
$G'(\omega, \gamma), G''(\omega, \gamma), \eta^* (\omega, \gamma)$	$\gamma = 50 \%$ (abhängig von ω)
Frequenzoszillationsversuch	Relaxationszeit
$G'(\omega, \gamma), G''(\omega, \gamma), \eta^* (\omega, \gamma)$	$\lambda = 1,05 \text{ s}$
	Relaxationsmodul
	$G_0 = 479 \text{ Pa}$
	Nullviskosität
	$\eta_0 = 577 \text{ Pas}$
Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$	Relaxationszeit
(berechnet aus dem Frequenzversuch)	$\lambda = 1,05 \text{ s}$
Relaxationsmodul $G(t)$	Relaxationsmodul
	$G_0 = 480 \text{ Pa}$
	Relaxationszeit
	$\lambda = 1,05 \text{ s}$
$G'(\omega, \gamma), G''(\omega, \gamma)$	Relaxationsmodul
(berechnet aus dem Relaxationsmodul)	$G_0 = 482 \text{ Pa}$

	Relaxationszeit
	$\lambda = 1,05 \text{ s}$
Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$	Extremwert der Relaxationszeit
(berechnet aus dem Relaxationsmodul)	$\lambda = 1,05 \text{ s}$

Die experimentellen Ergebnisse der Tensidformulierung I stimmen mit den semiempirischen Verknüpfungen von linearen und nicht-linearen Eigenschaften nach der Cox-Merz-, der Yamamoto-, der Laun-, und der Gleißle-Relation überein. Die nicht-linearen Eigenschaften konnten mit dem Giesekus-Modell beschrieben werden, wenn der Anisotropiefaktor den Wert $\alpha = 0,5$ annimmt.

In Tabelle 10 sind die normierten Endwerte der theoretischen und experimentell bestimmten Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und des Anlaufverhaltens des ersten Normalspannungs-koeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s zusammengefasst.

Tabelle 10: Normierte Endwerte der theoretisch und experimentell bestimmten Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und des Anlaufverhaltens des ersten Normalspannungs-koeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s ($T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- HNO_3).

Scherrate $\dot{\gamma}[\text{s}^{-1}]$	Normierte Endwerte			
	Spannviskosität		Normalspannungskoeffizienten	
	$\eta_n^+(s, \chi)$	$\eta_{\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$	$\Psi_{1n}^+(s, \chi)$	$\Psi_{1\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$
0,1	1	1	---	---
0,5	0,94	0,94	---	0,91
1,0	0,6	0,6	---	0,47
1,5	0,34	0,34	0,2	0,2
2,0	0,21	0,21	0,095	0,097
5,0	0,037	0,037	0,0072	0,0072
10,0	0,01	0,0095	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$9,23 \cdot 10^{-4}$
15,0	0,0042	0,0042	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$

Die Plateauwerte für die Spannviskosität und für das Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten stimmen für die untersuchten Scherraten von $0,1 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 15,0 \text{ s}^{-1}$ mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells überein.

4.3.4 Tensidformulierung II (MDMAO-NaNO₃-HCl)

Zusammensetzung: 3,5 Gew.-% MDMAO (WS 1,05 %)

0,4 Gew.-% NaNO₃

pH-Wert Einstellung auf 3,6 mit HCl

Rest H₂O auf 100 %

Eine weitere Tensidformulierung, die mit Rheogrammen näher diskutiert werden soll, ist die MDMAO-NaNO₃-HCl Tensidformulierung II.

Die rheologischen Eigenschaften sind sowohl in einem Deformationsoszillations- und Frequenzoszillationsversuch, als auch in Scher-, Spann- und Relaxationsversuchen erfasst worden.

4.3.4.1 Dynamische Versuche der Tensidformulierung II

Die dynamischen Eigenschaften der Tensidformulierung II sind in einem Deformationsoszillations-, Frequenzoszillations-, und Relaxationsversuch ermittelt worden.

Die aus dem Frequenzoszillationstest ermittelten Daten wurden mit den Voraussagen für ein ideales Maxwell-Element verglichen.

Die Auftragung des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$, des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$ und des Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ als Funktion der Deformation γ wurde schon in Kapitel 4.2.2.2 dargestellt und diskutiert und daher in diesem Zusammenhang nicht wiederholt.

In Abbildung 73 ist der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$, der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ als Funktion der Deformation γ bei zwei verschiedenen Kreisfrequenzen ω dargestellt.

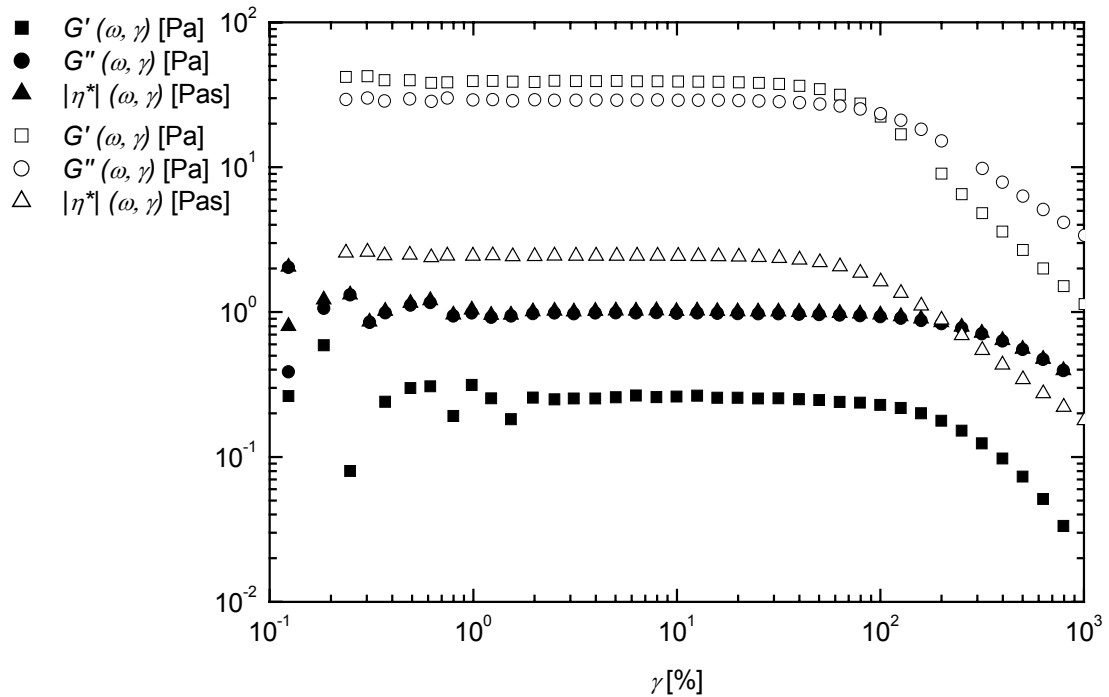


Abbildung 73: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pa] als Funktion der Deformation γ [%] ($\omega_1 = 1$ rad/s (gefüllte Symbole), $\omega_2 = 20$ rad/s (ungefüllte Symbole), $T = 20$ °C, MDMAO-HCl-NaNO₃).

Zu erkennen ist, dass sich der linear-viskoelastische Bereich der Deformation durch Änderung der Kreisfrequenz weitaus mehr verändert als bei der MDMAO-HNO₃ Tensidformulierung I.

Bei niedrigen Kreisfrequenzen ($\omega = 1$ rad/s) liegt die kritische Grenzamplitude γ_L bei höheren Deformationen $\gamma_L = 100$ % als bei höheren Kreisfrequenz ($\omega = 20$ rad/s). Bei einer Kreisfrequenz von $\omega = 20$ rad/s wird die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs schon bei einer Deformation von $\gamma_L = 50$ % überschritten.

In Abbildung 74 sind die experimentellen Daten (Symbole) und die Ergebnisse des idealen Maxwell-Elementes (Linien) für das frequenzabhängige Verhalten des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$, des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$ und des Betrags der komplexen Viskosität

$|\eta^*|(\omega, \gamma)$ im linear-viskoelastischen Bereich der Probe für eine Deformation von $\gamma = 10$ % dargestellt.

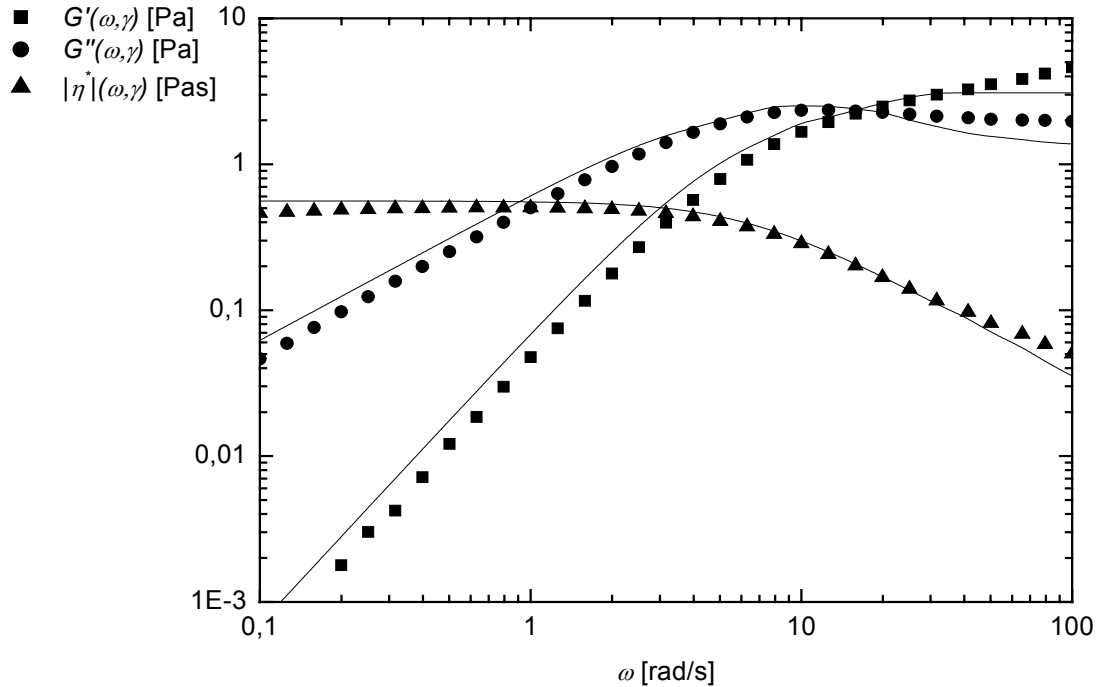


Abbildung 74: Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ [Pa], Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ [Pa] und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ [Pas] als Funktion der Kreisfrequenz ω [rad/s] ($\gamma = 10$ %, $T = 20$ °C, MDMAO- NaNO_3 -HCl).

Die doppelt logarithmische Auftragung in Abbildung 74 zeigt eine Steigung des Speichermoduls $G'(\omega, \gamma)$ und anschließend das Erreichen eines Plateauwerts G_0 . Der Verlustmodul $G''(\omega, \gamma)$ wächst stetig an bis er ein Maximum erreicht hat und fällt dann ab. Der Speichermodul $G'(\omega, \gamma)$ liegt bei niedrigen Kreisfrequenzen ω unterhalb des Verlustmoduls $G''(\omega, \gamma)$. Mit steigender Frequenz wächst $G'(\omega, \gamma)$ stärker als $G''(\omega, \gamma)$ und erreicht bei hohen Frequenz den Wert des frequenz-unabhängigen Schermoduls G_0 . Der Kehrwert der Kreisfrequenz, bei der sich $G'(\omega, \gamma)$ und $G''(\omega, \gamma)$ schneiden, ist gleich der Strukturrelaxationszeit λ .

Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ nimmt mit abnehmender Kreisfrequenz ω zu, bis er unterhalb einer bestimmten Kreisfrequenz den konstanten Wert der Nullviskosität η_0 erreicht hat.

Zu erkennen sind grössere Abweichungen vom idealen Maxwell-Element im Bereich größerer Kreisfrequenzen. In diesem Fall kommt die mittlere Lebenszeit der Mizellen in die Größenordnung der Reptationszeit [91-93].

In Abbildung 75 ist der Cole-Cole-Plot für ein ideales Maxwell-Element (Linie) und für die MDMAO- NaNO_3 -HCl Tensidformulierung (Symbole) dargestellt.

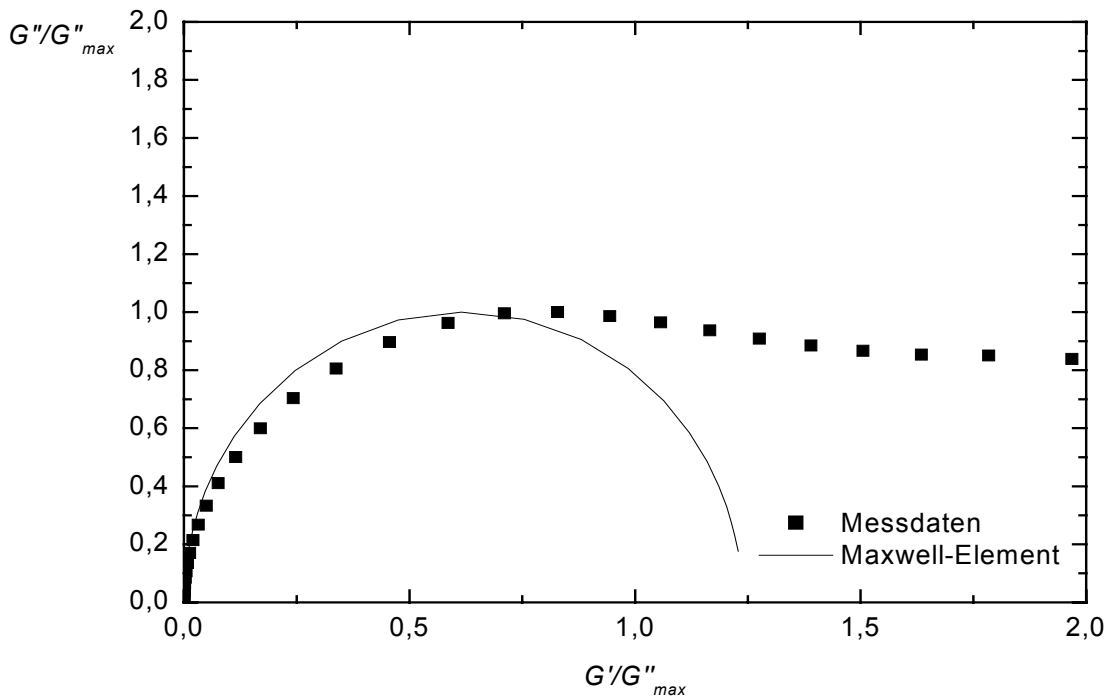


Abbildung 75: Cole-Cole-Plot für ein ideales Maxwell Element (Linie) und für die MDMAO- NaNO_3 -HCl Tensidformulierung (Symbole).

In Abbildung 75 sind große Abweichungen der experimentellen Daten von den Daten für ein ideales Maxwell-Element zu erkennen. Die mittlere Lebensdauer der Mizellen λ_{Break} ist in diesem Fall im Vergleich zur Reptationszeit λ_{REP} wesentlich größer ($\lambda_{\text{Break}} \gg \lambda_{\text{REP}}$) [91-93].

Diese Tensidformulierung kann demnach nicht mit einem idealen Maxwell-Element korreliert werden, obwohl die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 36 a/b vernetzte Stäbchenmizellen zeigen.

Das Relaxationsverhalten ist durch ein breites Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ charakterisiert. In Abbildung 76 ist das aus dem Frequenzspektrum aus Abbildung 74 berechnete Relaxationszeitspektrum dargestellt. Die Konvertierung der Daten aus dem Frequenzspektrum in das Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ erfolgte durch Näherungs-gleichung von Schwarzl (Gl. 134).

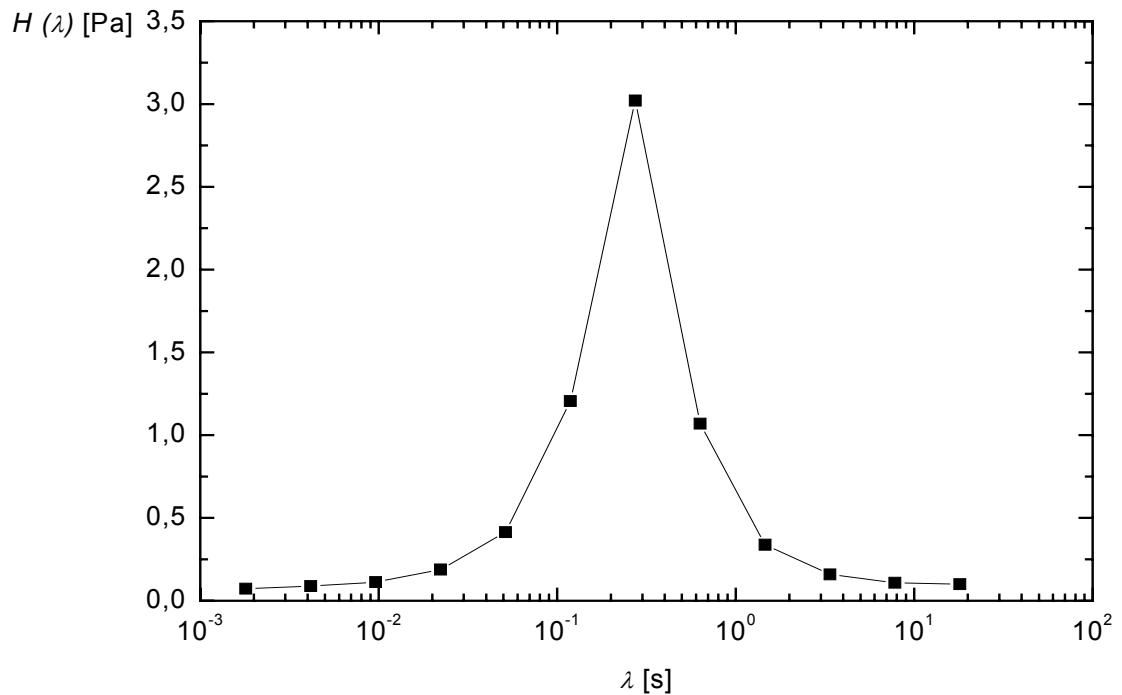


Abbildung 76: Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ [Pa] als Funktion der Relaxationszeit λ [s] ($T = 20\text{ °C}$, MDMAO- $\text{NaNO}_3\text{-HCl}$). Das Spektrum ist aus dem Frequenzspektrum in Abbildung 74 bestimmt worden.

Das Relaxationszeitspektrum in Abbildung 76 zeigt bei einer Relaxationszeit von $\lambda = 0,27$ s einen Peak, der die terminale Relaxationszeit charakterisiert. Nach diesem Peak fällt das Spektrum sehr schnell ab.

Die relativ breite Linie kann durch die geringe Datendichte im Transformationsverfahren und den begrenzt betrachteten Frequenzbereich begründet werden.

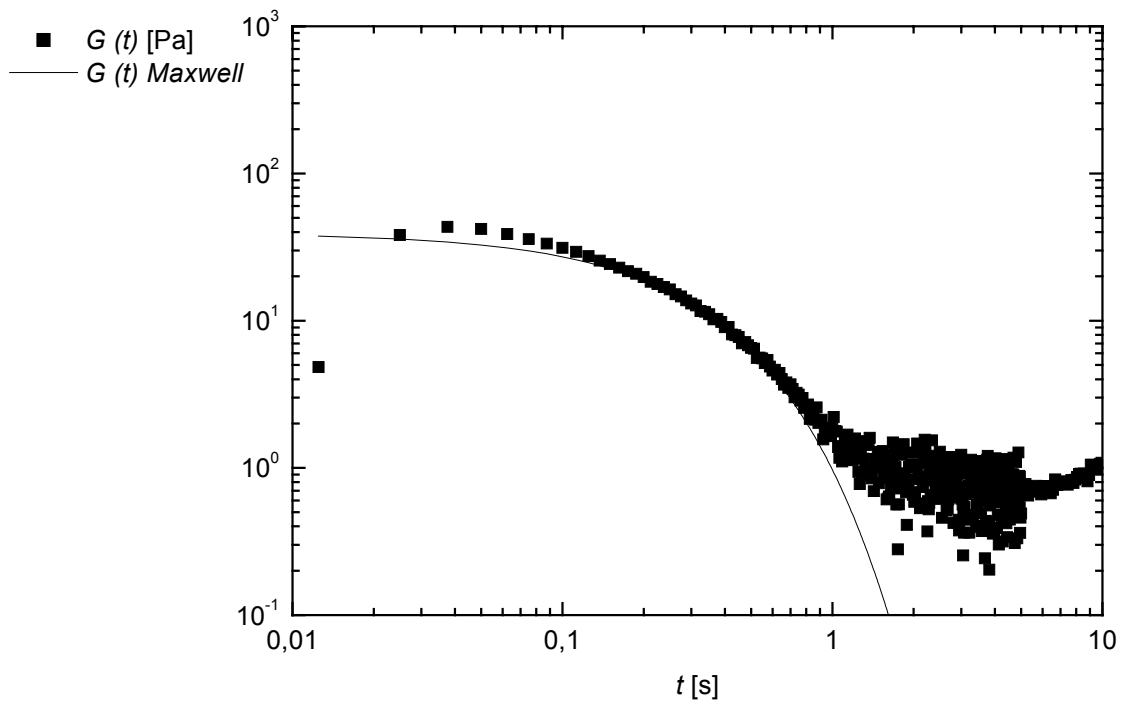


Abbildung 77: Relaxationsmodul $G(t)$ [Pa] als Funktion der Zeit t [s] ($\gamma = 10\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, MDMAO- $\text{NaNO}_3\text{-HCl}$). Die Messwerte sind durch die Symbole, der theoretische Verlauf nach Maxwell durch die durchgezogene Linie dargestellt.

In Abbildung 77 ist der zeitabhängige Verlauf des Relaxationsmoduls $G(t)$ durch die Symbole und der theoretische Verlauf einer monoexponentiellen Relaxation nach der Gleichung von Maxwell (Gl. 22) durch die durchgezogene Linie dargestellt.

4.3.4.2 Scherratenversuche der Tensidformulierung II

Die aus den Scherratenversuch experimentell ermittelten Daten werden normiert und mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells und der Cox-Merz-Regel verglichen.

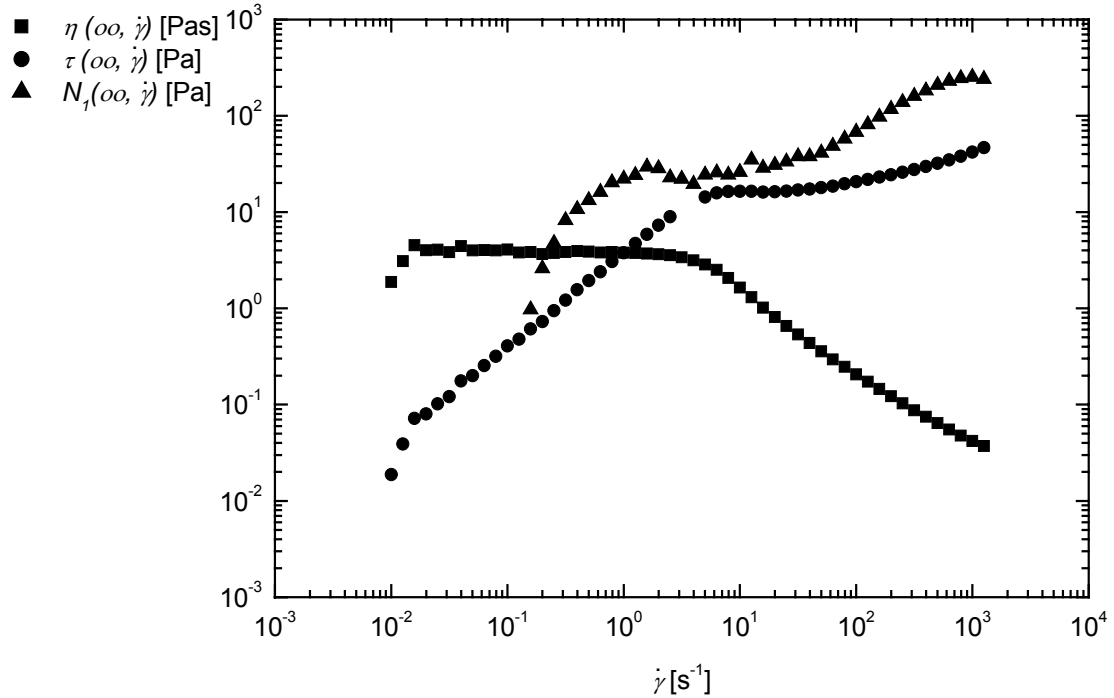


Abbildung 78: Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa], Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ [Pas] und die erste Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ [Pa] als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, MDMAO- NaNO_3 -HCl).

Zum direkten Vergleich zwischen den viskosen und den elastischen Spannungen ist in der Abbildung 78 neben dem Verlauf der Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ der Verlauf der Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ (viskoser Anteil) und der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ (elastischer Anteil) aufgetragen.

Bei relativ geringen Schergeschwindigkeiten ($\dot{\gamma} \cong 1 \text{ s}^{-1}$) wird die elastische Kraft $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ größer als die Schubspannung $\tau(\infty, \dot{\gamma})$ und übersteigt diese um ein Vielfaches.

Die Nullviskosität η_0 ergibt sich aus der Viskosität bei einer Scherrate, die gegen Null geht.

Die wesentlich geringere Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ der Tensidformulierung II (MDMAO- NaNO_3 -HCl) bei höheren Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ ergibt sich aufgrund der dominierenden hydrodynamischen Kräfte im System und der strömungsinduzierten Orientierung der Mizellaggregate in der Lösung.

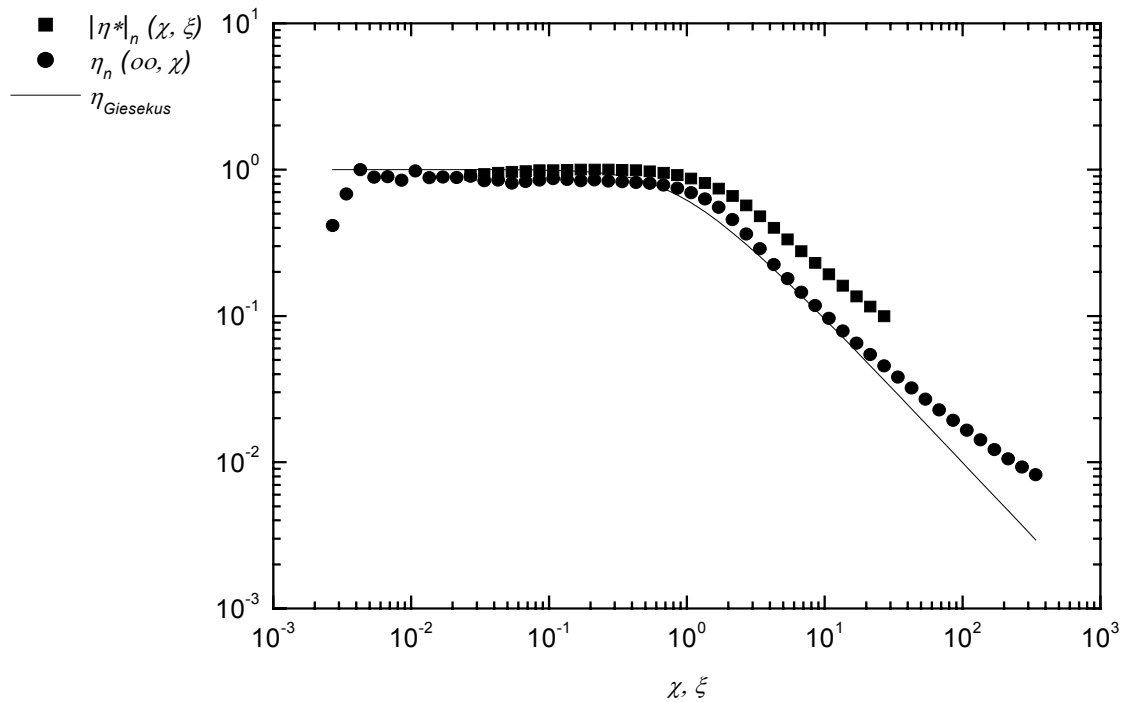


Abbildung 79: Normierter Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|_n(\chi, \xi)$ und normierte Scherviskosität $\eta_n(\infty, \chi)$ als Funktion der normierten Frequenz ξ , bzw. der normierten Scherrate χ ($T = 20^\circ\text{C}$, MDMAO- NaNO_3 -HCl). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells durch die Linie dargestellt.

Eine Übereinstimmung der normierten experimentellen Daten für die Scherviskosität $\eta_n(\infty, \chi)$ und dem Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|_n(\chi, \xi)$ mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells wird für einen Anisotropiefaktor von $\alpha = 0,5$ nicht vollständig erreicht (Abb. 79).

Die semiempirische Cox-Merz-Regel wird für die untersuchte Tensidformulierung II näherungsweise bestätigt.

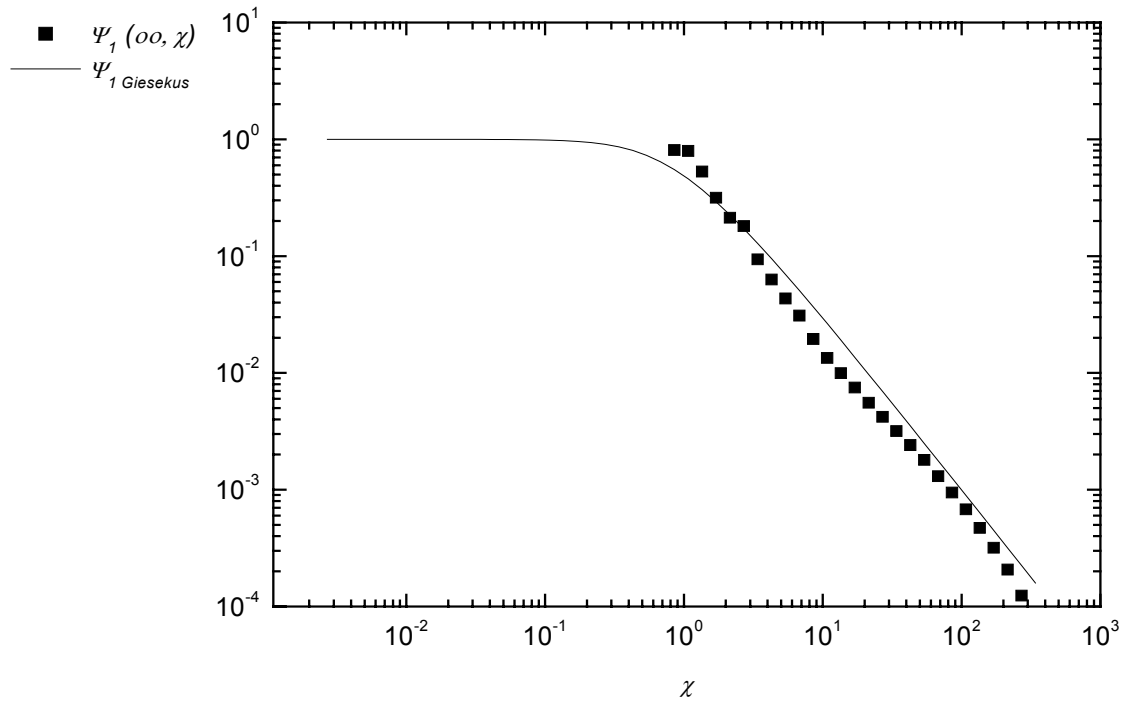


Abbildung 80: Normierter erster Normalspannungskoeffizient $\Psi_1(\infty, \chi)$ als Funktion der normierten Scherrate χ ($T = 20\text{ °C}$, MDMAO- $\text{NaNO}_3\text{-HCl}$). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells durch die Linie dargestellt.

Die Übereinstimmung des normierten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_1(\infty, \chi)$ mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells wird mit einem Anisotropiefaktor von $\lambda = 0,5$ annähernd erreicht (Abb.80).

Aufgrund der Abweichungen der experimentellen Daten in den Abbildungen 79 und 80 von den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells, wurden keine weiteren Vergleiche mit der Yamamoto-, der Gleißle-Spiegel und der Laun-Relation durchgeführt.

4.3.4.3 Spannversuche der Tensidformulierung II

Die Spannversuche der Tensidformulierung II (MDMAO- $\text{NaNO}_3\text{-HCl}$) sind ein Beweis dafür, dass nicht grundsätzlich alle viskoelastischen Tensidformulierungen den Verlauf des Giesekus-Modells entsprechen.

Die experimentellen Daten der normierten Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und des normierten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ werden in den Abbildungen 81 - 83 für Schrittweise erhöhte Scherraten von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells verglichen.

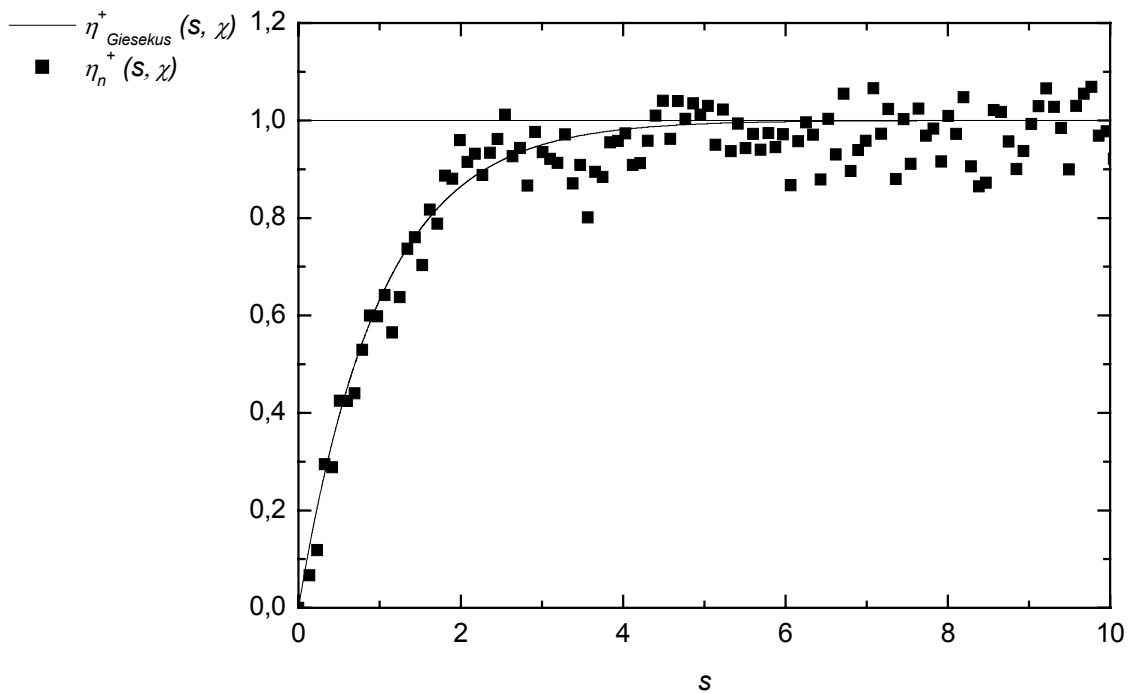


Abbildung 81: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 0,027$, lineare Antwortfunktion, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- $\text{NaNO}_3\text{-HCl}$). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells durch die Linie dargestellt.

In Abbildung 81 zeigen die experimentell ermittelten Daten für die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s eine breite Streuung.

Eine Übereinstimmung der experimentellen Daten (Symbole) im Vergleich zu den theoretischen Voraussagen des Ein-Moden-Giesekus-Modells- $\eta_{\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$ (Linie) ist dennoch gegeben.

Die Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ steigt zunächst exponentiell an, um einen zeitlich stabilen Plateauwert zu erreichen.

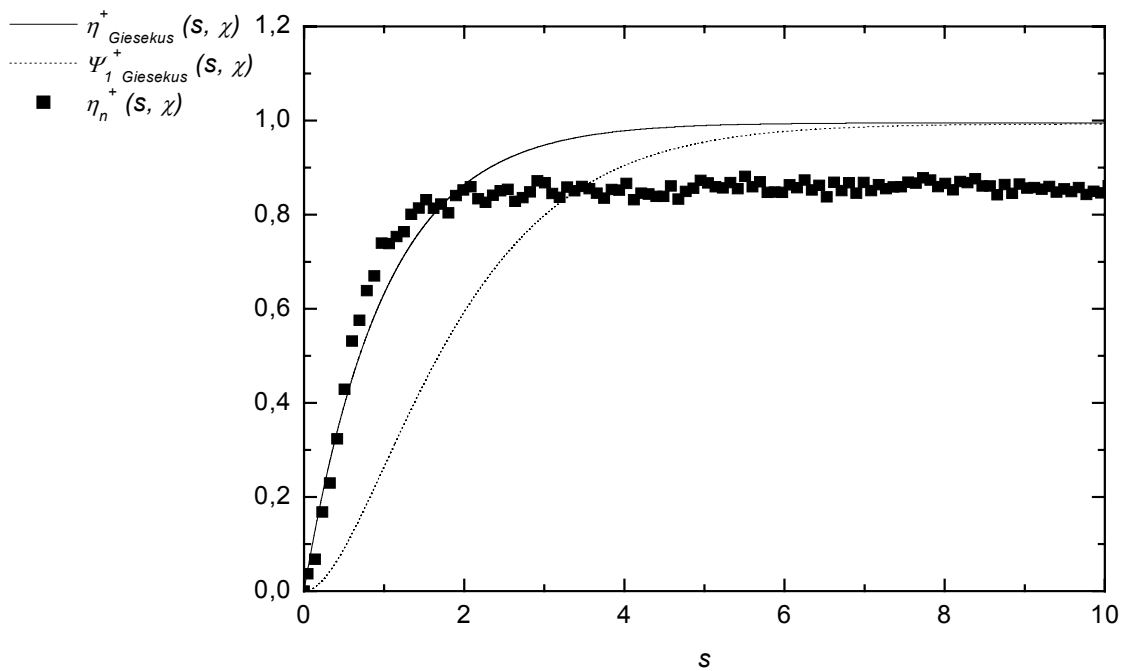


Abbildung 82: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 0,135$, lineare Antwortfunktion, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- $\text{NaNO}_3\text{-HCl}$). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells durch die Linien dargestellt.

Im Bereich geringer Scherraten von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 82) und $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 83), steigt die Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ in einem Zeitintervall von $t = 0 \text{ s}$ bis $t = 2 \text{ s}$ exponentiell an, um einen zeitlich stabilen Plateauwert zu erreichen.

Die experimentellen Daten (Symbole) zeigen einen geringeren Endwert für die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ im Gegensatz zu den Voraussagen des Giesekus-Modells (Linien).

Das theoretische Anlaufverhalten des normierten ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ zeigt ebenfalls einen Anstieg mit zeitlich konstanten Endwert. Der direkte Vergleich mit den experimentellen Daten des Anlaufverhaltens des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ ist für die Formulierung II (MDMAO- NaNO_3 -HCl) bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ nicht möglich, da die Normalspannungsdifferenz zu gering ist.

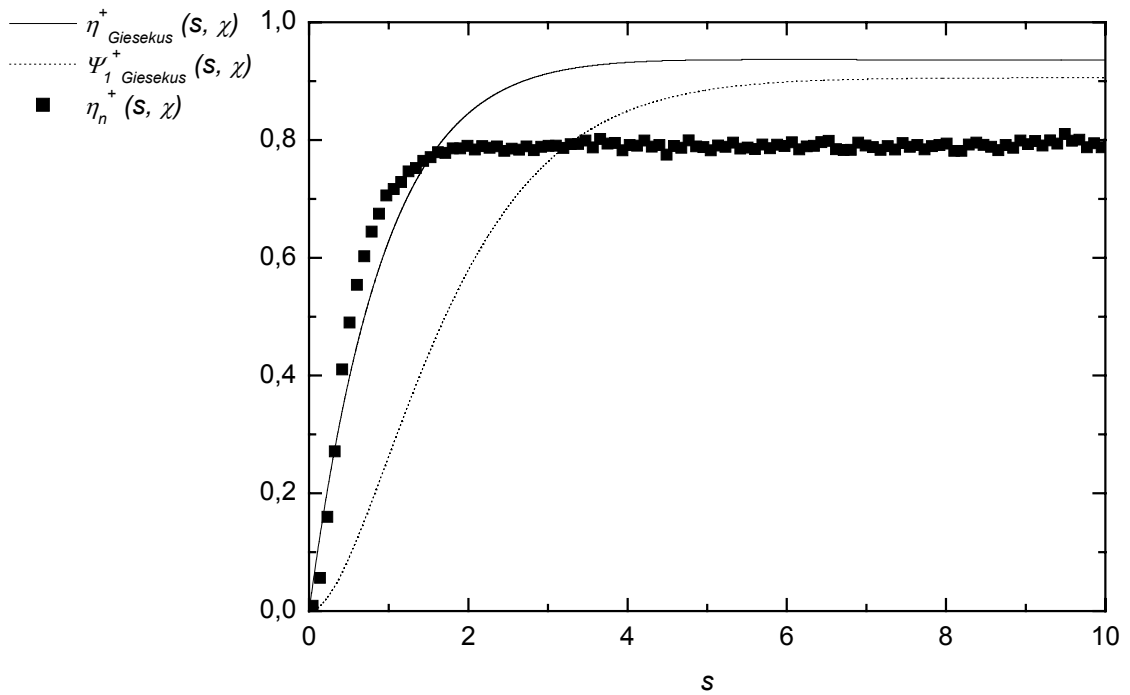


Abbildung 83: Normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ ($\lambda \dot{\gamma} = 0,27$, lineare Antwortfunktion, $T = 20 \text{ °C}$, MDMAO- NaNO_3 -HCl). Die experimentellen Daten sind durch die Symbole und die Voraussagen des Giesekus-Modells durch die Linien dargestellt.

Der experimentelle Verlauf der normierten Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ stimmt für die untersuchten Scherraten von $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$ mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells nicht überein. Aufgrund dieses Sachverhalts erschien es nicht für

sinnvoll, weitere Vergleiche mit dem Giesekus-Modell für die Spann- und Relaxationsversuche anzustellen.

4.3.4.5 Abschließende Ergebnisdiskussion der Tensidformulierung II (MDMAO-NaNO₃-HCl)

Für die Tensidformulierung II (MDMAO-NaNO₃-HCl) ergibt sich innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs bei den deformationsabhängigen Versuchen kein vollständig ideales Maxwell-Element.

In der Tabelle 11 sind die rheologischen Kenndaten der dynamischen Versuche zusammengefasst.

Tabelle 11: Materialfunktionen aus den dynamischen Versuchen für die MDMAO-NaNO₃-HCl Tensidformulierung II.

Oszillationsdeformationsversuch $G'(\omega, \gamma), G''(\omega, \gamma), \eta^* (\omega, \gamma)$	Grenzamplitude: $\gamma_L = 50 \%$
Frequenzoszillationsversuch $G'(\omega, \gamma), G''(\omega, \gamma), \eta^* (\omega, \gamma)$	Relaxationszeit: $\lambda = 0,27 \text{ s}$
	Relaxationsmodul: $G_0 = 39,3 \text{ Pa}$
	Nullviskosität: $\eta_0 = 9,9 \text{ Pas}$
Relaxationszeitspektrum $H(\lambda)$ (berechnet aus dem Frequenzversuch)	Relaxationszeit: $\lambda = 0,27 \text{ s}$
Relaxationsmodul $G(t)$	Relaxationsmodul: $G_0 = 38,7 \text{ Pa}$
	Relaxationszeit: $\lambda = 0,27 \text{ s}$

Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen den rheologischen Kenndaten beim Vergleich mit den verschiedenen rheologischen Untersuchungsmethoden zu finden.

In Tabelle 13 sind die normierten Endwerte der experimentell und theoretisch bestimmten Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und des normierten Anlaufverhaltens des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s zusammengefasst.

Tabelle 13: Normierte Endwerte der theoretisch und experimentell bestimmten Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und des Anlaufverhaltens des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ als Funktion der normierten Zeit s ($T = 20\text{ °C}$, MDMAO- NaNO_3 -HCl).

Scherrate $\dot{\gamma}[\text{s}^{-1}]$	Normierte Endwerte			
	Spannviskosität		Normalspannungskoeffizienten	
	$\eta_n^+(s, \chi)$	$\eta_{\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$	$\Psi_{1n}^+(s, \chi)$	$\Psi_{1\text{Giesekus}}^+(s, \chi)$
0,1	0,977	1,0	---	0,999
0,5	0,862	0,995	---	0,993
1,0	0,792	0,936	---	0,906
1,5	0,756	0,777	0,681	0,685
2,0	0,632	0,592	0,465	0,455
5,0	0,231	0,138	0,050	0,051
10,0	0,075	0,036	0,0063	0,0069
15,0	0,033	0,016	0,0017	0,0021

Die Plateauwerte für die normierte Spannviskosität $\eta_n^+(s, \chi)$ und für das normierte Anlaufverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten $\Psi_{1n}^+(s, \chi)$ stimmen für die untersuchten Scherraten von $0,1\text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 15,0\text{ s}^{-1}$ mit den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells nicht überein.

Die größte Einschränkung beim Giesekus-Modell besteht in der Annahme einer einheitlichen Netzwerkstruktur, die durch einen einzigen Konfigurationstensor \bar{C} beschrieben wird.

Bei realen Proben müssen allerdings alle Zustände betrachtet werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Auf der Basis von Myristyldimethylaminoxid wurden wässrige Tensidformulierungen hergestellt, die in der Praxis als saurer Gelreiniger für vertikale Oberflächen zum Einsatz kommen. Die Charakterisierung der Systeme erfolgte mit Hilfe der Rheologie, der Transmissions-Elektronenmikroskopie sowie durch theoretische Modelle. Das lineare und nicht-lineare rheologische Verhalten der Gelreiniger wurde in Oszillations- und Scherratenexperimenten untersucht. Die dynamischen Untersuchungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit der Gleichung für ein Maxwell-Element. Bei erhöhten Werten für die Schubspannung und die Deformation traten nicht-lineare Eigenschaften auf. Diese Phänomene beschrieb eine von Giesekus vorgeschlagene Gleichung.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Verknüpfung von rheologischen Untersuchungsmethoden mit den Transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Y. Talmon erstellte die elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Die komplexe Probenvorbereitung kann dabei ausschlaggebend für die auftretenden Strukturen sein.

Der Vergleich von elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den rheologischen Untersuchungsmethoden ist daher nur bei einheitlich vorliegenden Strukturen möglich.

Sobald eine Koexistenz verschiedener Strukturen vorliegt, oder scherinduzierte Phasenänderungen auftreten, gestaltet sich ein Vergleich der Daten und somit die Auswertung als äußerst schwierig.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die experimentellen Daten aus den rheologischen Untersuchungen mit den Voraussagen des Maxwell- und Giesekus-Modells für zwei verschiedene viskoelastische Tensidsysteme verglichen. Die experimentellen Ergebnisse der Oszillationsfrequenz- und Scherratenversuche wurden im Anschluss an den semiempirischen Vergleichen der Materialfunktionen wie der Cox-Merz-, der Yamamoto-, der Gleißle-Spiegel und der Laun-Relation überprüft.

Die Tensidformulierung I (MDMAO-HNO₃) und die Tensidformulierung II (MDMAO-NaNO₃-HCl) zeigten innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs bei den deformationsabhängigen Versuchen das Verhalten eines idealen Maxwell-Elements.

Beim Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit den verschiedenen rheologischen Untersuchungsmethoden wurde eine gute Übereinstimmung der rheologischen Kenndaten gefunden.

Bei erhöhten Werten für die Schubspannung und Deformation traten nicht-lineare Eigenschaften auf, die für die Tensidformulierung I (MDMAO-HNO₃) mit dem Giesekus-Modell beschrieben werden konnten, wenn der Anisotropiefaktor den Wert $\alpha = 0,5$ annimmt. Die Yamamoto- und Laun-Relation wurden innerhalb des experimentellen Fehlers bestätigt und ebenfalls vom Giesekus-Modell vorausgesagt.

Für die Cox-Merz-Regel ergaben sich bei einem Anisotropiefaktor von $\alpha = 0,5$ geringe Abweichungen.

Bei den Spann- und Relaxationsversuchen wurde das zeitliche Verhalten der Viskosität und des ersten Normalspannungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Scherrate untersucht. Die Antwortfunktion der Tensidformulierung I wurden ebenfalls durch das Giesekus-Modell vollständig charakterisiert. In den Spannversuchen konnten außerdem die beiden Gleißle-Spiegel-Relationen mit den experimentellen Daten überprüft werden. Eine gute Übereinstimmung dieser Relationen mit dem Giesekus-Modell wurde für die Tensidformulierung I gefunden.

Bei der Tensidformulierung II (MDMAO-NaNO₃-HCl) traten im nicht-linearen viskoelastischen Bereich zum Teil große Abweichungen der experimentell ermittelten Daten von den theoretischen Voraussagen des Giesekus-Modells auf.

Diese Abweichungen können damit erklärt werden, dass das Giesekus-Modell nur Gültigkeit besitzt, wenn die mittlere Lebenszeit der Mizellen im Vergleich zur Reptationszeit sehr kurz ist. Bei realen Proben müssen allerdings alle Zustände in den Tensidsystemen beschreiben werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch die Verknüpfung von experimentellen rheologischen Untersuchungen, Transmissions-Elektronenmikroskopie sowie von theoretischen Modellen ein guter Einblick in die verschiedenen Strukturformen der vorgestellten Tensidsysteme gewonnen werden konnte.

Abweichungen von den theoretischen Voraussagen der beiden Modelle nach Maxwell und Giesekus traten bei der Tensidformulierung II (MDMAO-NaNO₃-HCl) auf.

Daraus folgt, dass nicht jedes viskoelastische System dazu geeignet ist, mit den Maxwell- und Giesekus-Modell verglichen zu werden bzw. das ideale Verhalten der Modelle aufweist. Bei der Tensidformulierung II (MDMAO-NaNO₃-HCl) können diese Ab-

weichungen damit erklärt werden, dass kein reines vernetztes System von Stäbchenmizellen vorliegt, sondern dass eine Koexistenz mit anderen Tensidaggregaten existiert.

Ausgehend von den bisherigen Untersuchungen bietet sich eine Fortführung der Charakterisierung von Tensidsystemen durch Verknüpfung von rheologischen und Transmissions-Elektronenmikroskopischen Messungen an.

Im einzelnen wäre dies die Charakterisierung von Tensidsystemen, bei denen scher-induzierte Phasenänderungen auftreten.

Zum anderen ist es wünschenswert durch Modifikation des Giesekus-Modells reelle viskoelastische Tensidsysteme beschreiben zu können. Damit soll die theoretische Beschreibung von Tensidsystemen ermöglicht werden, bei denen kein rein vernetztes System aus Stäbchenmizellen vorliegt.

Ferner verspricht eine Erweiterung der Methoden zur Charakterisierung von Tensidsystemen ein noch tieferes Verständnis der auftretenden Tensidstrukturen. Neben den rheologischen Messungen würden Untersuchungen mit dem Fluoreszenzspektrometer Einblicke in die Tensidstrukturen geben.

6. Literaturverzeichnis

- [1] F. Kern, F. Lequeux, R. Zana, S.J. Candau, *Langmuir* 10 (1994) 1714-1723
- [2] H. Rehage, H. Hoffmann, *Mol. Phys.* 74 (5) (1991) 933-973
- [3] H. Hoffmann, H. Löbl, H. Rehage, I. Wunderlich, *Tenside Detergents* 22 (1985) 6
- [4] E. Cappelaere, R. Cressely, *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 276 (1998) 1050-1056
- [5] N. Funasaki, S. Hada, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2471-2475
- [6] H. Hoffmann, G. Possnecker, *Langmuir* 10 (1994) 381-389
- [7] C. Sarmoria, S. Puvvada, *Langmuir* 8 (1992) 2690-2697
- [8] J. F. Rathman, J. F. Scamehorn, *Langmuir* 2 (1986) 354-361
- [9] J. F. Rathman, J. F. Scamehorn, *Langmuir* 3 (1987) 372-377
- [10] D. G. Hall, P. Mears, C. Davidson, E. Wyn-Jones, J. Taylor, P. M. Holland, et al (Eds), "Mixed Surfactant Systems", ACS, Washington DC, Symp., Series 501, pp.128-141
- [11] H. Maeda, *Colloid Interface Sci.* 172 (1995) 98-105
- [12] P. Fischer, H. Rehage, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 98 (1995) 94-98
- [13] P. Fischer, „Nicht-lineare rheologische Phänomene in viskoelastischen Tensid-lösungen“, Wissenschaftlicher Buchverlag Dr. Fleck, Giessen, 1995
- [14] P. Fischer, H. Rehage, *Rheol. Acta* 36 (1997) 13
- [15] M. E. Cates, *Macromolecules* 20 (1987) 2289
- [16] M. S. Turner, M. E. Cates, *J. Phys. I2* (1992) 503
- [17] M. Pflaumbaum, „Rheologische Untersuchungen an wässrigen Lösungen von Aminoxidentensiden“, Diplomarbeit, Essen 1999
- [18] M. Pflaumbaum, F. Müller, J. Peggau, W. Goertz, B. Grüning, *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 183-185 (2001) 777-784
- [19] K. W. Herrmann, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 295-300
- [20] U. Munkert, H. Hoffmann, C. Thunig, H. W. Meyer, W. Richter, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 93 (1993) 137-145
- [21] H. Hoffmann, U. Munkert, C. Thunig, M. Valiente, *J. Colloid Interface Science* 163 (1994) 217-228
- [22] H. Kaimoto, K. Shoho, S. Sasaki, H. Maeda, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10243-10248
- [23] J. C. Illner, H. Hoffmann, *Tenside Surf. Det.* 32 (1995) 4, 318-328

-
- [24] Y. Imaishi, R. Kakehashi, T. Nezu, H. Maeda, J. Colloid Interface Science 197 (1998) 309-316
- [25] B. Faucompré, B. Lindman, J. Phys. Chem. 91 (1987) 383-389
- [26] C. A. Miller, M. Gradzielski, H. Hoffmann, U. Krämer, C. Thunig, Progr. Colloid Polym. Sci. 84 (1991) 243-249
- [27] H. Kaimoto, K. Shoho, S. Sasaki, H. Maeda, J. Phys. Chem. 98 (1994) 10243-10248
- [28] H. Hoffmann, W. Ulbricht, „Mikrostrukturen und Fließverhalten viskoelastischer Tensidformulierungen“, Nachr. Chem. Tech. Lab.43 (1995) 9-18
- [29] K. Kosswig, H. Stache, „Die Tenside“, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, 1993
- [30] D. Myers, „Surfactant Science and Technology“, 2 nd ed., VCH-Verlag, Weinheim, 1992
- [31] H. D. Dörfler, „Grenzflächen- und Kolloidchemie“, 1. Auflage, VCH-Verlag Weinheim, 1994
- [32] G. J. Smith, Kosmetik und Aerosole: Zeitschrift für die Körperpflegemittel -, Parfümerie -, Riechstoff- und Aerosol-Industrie, Jg. 52 (1979) Nr. 12
- [33] T. M. Clausen, P. K. Vinson, J. R. Minter, H. T. Davis, Y. Talmon, W. G. Müller, J. Phys. Chem. 96 (1992) 474-484
- [34] B. Lu, X. Li, J. L. Zakin, Y. Talmon, J. Non-Newtonian Fluid. Mech. 71 (1997) 59-72
- [35] H. Hoffmann, Proc. 206th ACS Natl. Meet., Chicago, 1993
- [36] H. Hoffmann, S. Hofmann, J. C. Illner, Prog. Colloid Polym. Sci. 97 (1994) 103-109
- [37] F. H. Haegel, H. Hoffmann, Progr. Colloid Polym Sci 76 (1988) 132-139
- [38] H. Hoffmann, W. Ulbricht, Seifen-Öle-Fette-Wachse-111.Jg. (1985) Nr.7
- [39] A. Patist, B. K. Jha, S. -G. Oh, D. O. Shah, J. Surfactants and Detergents, Vol.2 (1999) No.3
- [40] F. M. Menger, J. S. Keiper, Angew. Chemie 112 (2000) 1980-1996
- [41] H. Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel, Tenside Surfactants Deterg.31 (1994) 389-400
- [42] H. Rehage, H. Hoffmann, J. Phys. Chem. 92 (1988) 4712-4719
- [43] I.A. Kadoma, C. Ylitalo, J.W. van Egmond, Rheol. Acta 36 (1997) 1-12
- [44] J.F. Berret, Langmuir 13 (1997) 2227-2234
-

-
- [45] Y.Y. Won, H.T. Davis, F.S. Bates, Science 283 (1999) 960-963
- [46] W.J. Kim, S.M. Yang, Langmuir 16 (2000) 6084-6093
- [47] S. J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, J. Phys. IV 3 (1993) 197-209
- [48] A. Ait Ali, R. Makhloufi, J. Rheol. 41 (1997) 307-318
- [49] J. P. Appel, G. Porte, A. Khatory, F. Kern, S. J. Candau, J. Phys. II 2 (1992) 1045-1052
- [50] J. Stauff: „Kolloidchemie“, Springer-Verlag Berlin 1960
- [51] M. Doi, S. F. Edwards, J. Chem. Soc. Faraday II, 74 (1978), 918
- [52] W.-M. Kulicke, „Fließverhalten von Stoffgemischen“, Hüthig & Wepf Verlag, Basel London Heidelberg, 1986
- [53] V. Shenoy, Colloid Polymer Sci. 262 (1984), 319
- [54] P. S. Virk, AIChE-Journal 21 (1975) 625
- [55] J. Garcia-Dominguez, F. Balaguer, S. L. Parra, C. M. Pelejero, Goldschmidt informiert, 3/81, 55 (1981) 10
- [56] M. Pflaumbaum, Verdicken ohne Verdicker: Neue Ansätze für saure Gelreiniger, SEPAWA Proceeding, 2000
- [57] F. Müller, J. Peggau, SÖFW-Journal 123 (1997)
- [58] Behler, H. Hensen, H. C. Rath, H. Tesmann, SÖFW-Journal 116 (2) (1990)
- [59] W. Schneiter, H. L. Möhle, „Thickening and spraying of acidic cleaners“, Kolb Information, Dr. W. Kolb AG, Hedingen Schweiz
- [60] T. Mezger, „Das Rheologie-Handbuch“, Vincentz Verlag Hannover, 2000
- [61] Viskosität: Rheologische Begriffe, DIN 1342 Teil 1, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1983
- [62] Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten Begriffe, Stoffgesetze, DIN 13342, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1976
- [63] G. Schramm, „Einführung in Rheologie und Rheometrie“, 1. Auflage, Gebrüder HAAKE GmbH, Karlsruhe 1995
- [64] K. Strauß, „Strömungsmechanik“, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991
- [65] H. Schade, E. Kunz, „Strömungslehre“, de Gruyter, 1980
- [66] N. W. Tschoegl, „The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1989
- [67] R. W. Whorlow, „Rheological Techniques“, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1992

-
- [68] G. Böhme, „Strömungsmechanik nicht-newtonscher Fluide“, Band 52, Teubner Studienbücher Stuttgart, 1981
- [69] H. Dörfler, „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2002
- [70] Rheologie und Rheometrie für Anwender, EuroPhysics Fachbroschüre Rheologie, Erkelenz
- [71] H. Janeschitz-Kriegl, J. M. P. Papenhuijzen, Rheol. Acta 10(4) (1971) 461-466
- [72] T. Holz, P. Fischer, H. Rehage, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 88 (1999) 133-148
- [73] H. Giesekus, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 11 (1982) 69-109
- [74] H. Giesekus, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 17 (1985) 349-372
- [75] J. G. Oldroyd: „Non-newtonian effects in steady motion of some idealized elastico-viscous liquids“, Proceeding of the Royal Society of London A245, (1958) 278-297
- [76] J. G. Oldroyd, Rheologica Acta 1 (1961) 337-344
- [77] H. Giesekus, Rheol. Acta 5 (1966) 29-35
- [78] H. Giesekus, „The physical meaning of Weissenberg's hypothesis with regard to the second normal-stress difference“, in J. Harris (Ed.), The Karl Weissenberg 80th Birthday Celebration Essays. East African Literature Bureau, Kampala, Nairobi, Dar Es Salaam, (1973) pp.103-112
- [79] D. Blankschtein, G. M. Thurston, G. B. Benedek, J. Chem. Phys. 80 (1976) 905-922
- [80] M. E. Cates, S. J. Candau, J. Phys. Condens. Matt. 2 (1990) 6869
- [81] P.G. de Gennes, Journal of Chemical Physics, 55 (1971) 572-576
- [82] de Gennes, „Scaling concepts in polymer physics“, Cornell University Press New York, 1979
- [83] M. Doi, S. F. Edwards, „The Theory of Polymer Dynamics“, Oxford Scientific Publications New York, 1986
- [84] J. des Cloizeaux, Europhysical Letter 5 (1988) 437-442, 475
- [85] W. W. Graessley, Macromolecules 15 (1982) 1164-1167
- [86] R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager, „Dynamic of Polymer Liquids Vol.2: Kinetic Theory“ John Wiley & Sons, New York 1987
- [87] G. Marrucci, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 21 (1986) 329-336
- [88] G. Marrucci, N. Grizzuti, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 21 (1986) 319-328
- [89] M. Adam, M. Delsanti, J. de Phys. 44 (1983) 1185-1193

- [90] P. G. de Gennes, „Scaling Concepts in Polymer Physics“, Cornell University Press, Ithaca, 1979
- [91] M. E. Cates, J. Phys France 49 (1988) 1593-1600
- [92] M. E. Cates Physica Scr. T47 (1993) 107-110
- [93] M. E. Cates: „Theoretical modeling of viscoelastic phases“ in „Structure and flow in Surfactant Solutions“ herausgegeben durch C. A. Herb, R. K. Prud'homme, ASC, Washington 1994
- [94] P. Fischer, H. Rehage, B. Grüning, Tenside Surfactants Detergents 31 (1994) 99-109
- [95] P.E. Rouse, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1272
- [96] W. P. Cox, E. H. Merz, J. Polym. Sci. 28 (1958) 619
- [97] M Pahl, W. Gleißle, H. M. Laun, „Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere“, VDI Verlag Düsseldorf 1991
- [98] R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager, „Dynamic of polymer liquids Vol.1: Fluid mechanics“ John Wiley & Sons, 1987
- [99] P. Attané, J. M. Pierrard, G. Turrell, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 18 (1985) 295-318
- [100] P. Attané, J. M. Pierrard, G. Turrell, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 18 (1985) 319-333
- [101] N. E. Kissi, J. M. Piau, P. Attané, G. Turrell, Rheol. Acta, 32 (1993) 293-310
- [102] P. Attané, G. Turrel, J. M. Pierrard; P. J. Carreau, Journal of Rheology 32 (1988) 23-46
- [103] M. Pohl, W- Gleißle, H.-M. Laun, „Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere“, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1991
- [104] W. Gleißle, Rheologica Acta, 21 (1982) 484-487
- [105] W. Gleißle, „The mirror relation for viscoelastic liquids“, AIChE New Orleans, Louisiana, 1981;
- [106] W. Gleißle in „Proceedings VII International Congress on Rheology“ Naples, 1980
- [107] W. Gleißle in „Rheology: Fluids“, herausgegeben durch G. Astarita, G. Marrucci, L. Nicolais, Plenum Press, New York, 1980
- [108] H. M. Laun, Journal of Rheology 30 (1986) 459-501
- [109] Rheometrics Fluid Spectrometer RFS II „Owner's Manuel“
- [110] L. Gehm, „Rheologie“, 1. Auflage, Vincentz Verlag Hannover, 1998
- [111] J. D. Ferry, „Viscoelastic properties of polymers“, Wiley, New York, 1980

- [112] F. R. Schwarzl, Pure Appl. Chem. 23 (1970) 219
- [113] K. Ninomiya, J. D. Ferry, "Some Approximated Equations Useful in the Phenomenological Treatment of Linear Viscoelastic Data". Journal of Colloid Science, 14 (1959) 36–48, 1
- [114] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, „Elektronenmikroskopie“, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin Oxford, 1995
- [115] W. Jahn, R. Strey, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2294
- [116] F. Lequeux, Europhys. Lett 19 (1992) 675-681
- [117] H. Hoffmann, Angew. Chemie. 100 (1988), 933-944
- [118] D. Danino, Y. Talmon, R. Zana, J. Colloid and Interface Science 185 (1997) 84-93
- [119] J. F. Berret, R. Gamez-Corrales, Y. Séréro, F. Molino, P. Lindner, Europhys. Lett. 54(5) (2001) 605-611
- [120] G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Rheology of Polymers, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1980, 216-299
- [121] H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters: „An introduction in Rheology“ in Rheology Series, herausgegeben durch K. Walters, Elsevier, Amsterdam, 1989

7. Anhang

7.1. Kalibrierung und Justierung der Rheometrics RFS II

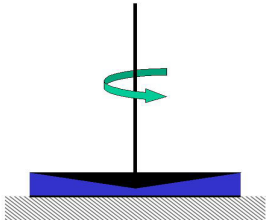
7.1.1 Kalibrierung der Rheometrics RFS II [109]

Die Kalibrierung der Rheometrics RFSII wurde mit einem zertifizierten Newton'schen Siliconöl der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) durchgeführt. Das Siliconöl ist mit einer Scherviskosität von $\eta = 964$ mPas bei einer Temperatur von $T = 20$ °C klassifiziert.

Die Kalibrierung ist durch Messungen der Scherviskosität η mit der Kegel-Platte-Geometrie (0,02 rad Öffnungswinkel) durchgeführt worden.

Für alle Versuchsarten, bei freier Wahl der Parameter Scherrate $\dot{\gamma}$, Frequenz ω oder Deformation γ , wird von der Rheometrics RFS II ein Newton'sches Verhalten der Scherviskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ und des Betrags der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, \gamma)$ mit einem durchschnittlichen absoluten Fehler von 5,9 % bezüglich der Angaben der PTB gemessen. In Tabelle 13 ist eine Übersicht der gemessenen Viskositätsdaten und der absoluten Fehler, bezüglich der Angaben der PTB, für die angewendete Versuchsarte aufgeführt.

Tabelle 13: Übersicht der gemessenen Viskositätsdaten und der absoluten Fehler der Kegel-Platte-Messzelle für die Rheometrics RFS II mit einem zertifizierten Newton'schen Siliconöl der PTB mit der Scherviskosität $\eta = 964$ mPas bei der Temperatur $T = 20$ °C

Messzelle	Scherversuch	Oszillationsversuche
 <p>0,02 rad Öffnungswinkel</p>	<p>$\eta = 1028$ mPas</p> <p>Abweichung 6,2 %</p>	<p>Frequenztest:</p> <p>$\eta = 1024$ mPas</p> <p>Abweichung 5,9 %</p> <p>Deformationstest:</p> <p>$\eta = 1021$ mPas</p> <p>Abweichung 5,6 %</p>

7.1.2 Justierung des Messwertaufnehmers der Rheometrics RFS II

Die Justierung erfolgt in zwei Schritten. Im unbelasteten Zustand wird dem Drehmoment, bzw. der Normalkraft zunächst die Basis einer elektrischen Strom-Spannungskurve zugeordnet. Durch diesen Strom-Spannungswert wird der bewegliche Teil des Messwertaufnehmers im Magnetfeld in der Nullposition gehalten.

Dazu wird die Justierungshilfe am Wegaufnehmer befestigt und die Luftzufuhrklappe zu der Umlenkungsrolle ganz geöffnet, so dass die Luft in die Rollenlagerung fließt.

Die Schleife einer 2,5 cm langen Schnur wird über die Nadel im Drehmoment-Justierungsarm gestreift und dann durch die Führungsrille im Arm über die Luftlagerung geführt. An die Schleife der Schnur wird ein zertifiziertes Gewicht von 20 g und 50 g gehängt. Durch die mechanische Belastung des Messwertaufnehmers durch das Gewicht wird im Anschluss die Steigung der Strom-Spannungskurve festgelegt.

Der Messwertaufnehmer liegt nun für beliebige mechanische Belastungen, durch das Magnetfeld und die Strom-Spannungs-Kennlinie gehalten, in der Nullposition.

Die Justierung des aufgenommenen Drehmoments und der Normalkraft wurde in regelmäßigen Abständen nach Herstellerangaben durchgeführt [109].

7.2 Geräteparameter

7.2.1 Trägheitskräfte

Besonders in der Kegel-Platte-Geometrie macht sich der Einfluss der Trägheitseffekte auf die Bestimmung der ersten Normalspannungsdifferenz N_I bei den untersuchten viskoelastischen Flüssigkeiten bemerkbar. Ein Einfluss auf die Bestimmung der Scherviskosität ist dagegen relativ klein. Bei höheren Schergeschwindigkeiten kann die zu vermessende Substanz allerdings aus dem Messspalt herausgetragen werden. Platte und Kegel werden zusammengezogen und negative Normalkräfte werden gemessen. Die Überlagerung der negativen Normalkraft mit der materialbedingten ersten Normalspannungsdifferenz N_I erfolgt, so dass die gemessene Differenz zu klein oder sogar negativ ist [120, 121]. Der Trägheitseinfluss kann durch folgende Gleichung bestimmt werden:

$$(N_I)_k = -\frac{3\rho\omega^2 R^2}{20} [Pa] \quad (139)$$

mit

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\beta} \quad (140)$$

Dabei ist ρ die Dichte, ω die Umdrehungsgeschwindigkeit, β der Kegelwinkel und R der Plattenradius. Daraus ergibt sich, dass bei der Bestimmung der ersten Normalspannung N_I die Korrektur $(N_I)_k$ zu dem experimentell gemessenen Wert addiert werden muss. Nach der Korrektur der Messwerte nach Gleichung 139 um den Trägheitseinfluss ergibt sich die wahre erste Normalspannungsdifferenz N_I .

7.2.2 Elektronische und mechanische Verzögerungszeit

Bei den Messungen die als Funktion der Zeit erfolgen, was auf die Spann- und Relaxationsversuche zutrifft, muss die gesamte Verzögerungszeit t_G des Rheometers berücksichtigt werden.

Die gesamte Verzögerungszeit t_G setzt sich zusammen aus der elektronischen t_E und mechanischen t_M Verzögerungszeit:

$$t_G = t_E + t_M. \quad (141)$$

Die elektronische Verzögerungszeit t_E wird durch das elektronische Datenaufnahmesystem der Rheometrics RFS II verursacht, während die mechanische Verzögerungszeit t_M durch die mechanische Trägheit des Antriebs und des Messwertaufnehmers verursacht wird.

Die Bestimmung der Zeitkonstanten t_E und t_M erfolgt in Schubspannungs-Zeit- und Normalspannungs-Zeit-Diagrammen, die jeweils für die Spann- und Relaxationsversuche mit verschiedenen Scherraten $\dot{\gamma}$ und verschiedenen Deformationen γ erstellt wurden [13].

7.2.2.1 Spannversuch und Relaxationsversuch aus konstanter Scherrate

Bei der Bestimmung der elektronischen und mechanischen Verzögerungszeit muss zwischen der Messung der Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ und der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1(\infty, \dot{\gamma})$ unterschieden werden. Die verwendeten Substanzen müssen zum einen ein Newton'sches Fließverhalten im untersuchten Bereich der Scherrate $\dot{\gamma}$ besitzen und zum anderen für die Bestimmung der Zeitkonstanten des Normalspannungssignals ein nicht-lineares Verhalten zeigen. Eine Übersicht der Zeitkonstanten für die verschiedenen Scherraten ist in Tabelle 14 für den Spann- und Relaxationsversuch aufgeführt.

Tabelle 14: Elektronische Verzögerungszeit t_E und mechanische Verzögerungszeit t_M des Schubspannungssignals für den Spannversuch und den Relaxationsversuch aus konstanter Scherrate [13].

Scherrate $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	Zeitkonstante der Schubspannung			
	Spannversuch		Relaxationsversuch	
	t_E [s]	t_M [s]	t_E [s]	t_M [s]
0,5	0,005	0,05	0,005	0,06
1,0	0,005	0,06	0,005	0,06
10,0	0,01	0,08	0,01	0,06-0,08
50,0	0,01	0,08	0,01	0,11

Für die Bestimmung der Verzögerungszeit des Normalspannungssignals in Spann- und Relaxationsversuchen aus konstanter Scherrate, wurde eine viskoelastische Tensidformulierung im nicht-linearen Bereich der Scherrate $\dot{\gamma}$ untersucht.

In Tabelle 15 sind die Zeitkonstanten für den Spann- und Relaxationsversuch aus der Messung der viskoelastischen Tensidformulierung aufgeführt.

Tabelle 15: Elektronische Verzögerungszeit t_E und mechanische Verzögerungszeit t_M der Normalspannungsdifferenz für den Spannversuch und den Relaxationsversuch aus konstanter Scherrate [13].

Scherrate $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	Zeitkonstante der Normalspannung			
	Spannversuch		Relaxationsversuch	
	t_E [s]	t_M [s]	t_E [s]	t_M [s]
1,0	0,005	0,06	0,005	0,06
10,0	0,01	0,08	0,01	0,08
50,0	0,01	0,08	0,01	0,11

Für die elektronischen und mechanischen Verzögerungszeiten wurde sowohl für den Spannversuch als auch für den Relaxationsversuch eine Übereinstimmung beobachtet.

7.2.2.2 Relaxation bei konstanter Deformation

Die Bestimmung der mechanischen Verzögerungszeit t_M und der elektronischen Verzögerungszeit t_E im Relaxationsversuch nach konstanter Deformation wurde für den Bereich von $0,5\% \leq \gamma \leq 50\%$ durchgeführt.

In Tabelle 16 sind die Zeitkonstanten für den Schubspannungs- und Normalspannungsrelaxationsversuch gezeigt.

Tabelle 16: Elektronische Verzögerungszeit t_E und mechanische Verzögerungszeit t_M für die Relaxationsversuche bei konstanter Deformation [P. Fischer, Dissertation].

Deformation γ [%]	Zeitkonstanten für die Bestimmung der					
	Schubspannung		Schub-/Normalspannung			
	t_E [s]	t_M [s]	t_E [s]	t_M [s]	t_E [s]	t_M [s]
0,5	0,005	0,015	0,005	0,02	0,005	0,05
1,0	0,005	0,015	0,005	0,02	0,005	0,05
5,0	0,005	0,015	0,01	0,02	0,01	0,045
10,0	0,005	0,015	0,005	0,02	0,005	0,05
20,0	0,01	0,02	0,01	0,02	0,005	0,05
50,0	0,01	0,02	---	---	---	---

Im Vergleich zu den Spannversuchen und den Relaxationsversuchen aus konstanter Scherrate zeigt sich ein vergleichbares Verhalten für die elektronische Verzögerungszeit t_E , während die mechanischen Verzögerungszeiten t_M in den Relaxationsversuchen bei konstanter Deformation um den Faktor drei kleiner sind. Die Mechanik der Rheometrics RFS II ist demnach in den deformationsgesteuerten Versuchen deutlich schneller als in den scherratengesteuerten Versuchen. Die einzige Ausnahme bildet die mechanische Verzögerungszeit t_M der Normalspannungsrelaxation bei konstanter Deformation, die den gleichen Wert wie im Spannversuch und im Relaxationsversuch aus konstanter Scherrate aufweist.

Die Werte der Zeitkonstanten t_E und t_M werden für die Normierung der Ordinate in zeitabhängigen Versuchen benutzt. Die Werte für die Spannaviskosität $\eta^+(t, \dot{\gamma})$ gelten daher zu einer normierten Zeit $t - (t_E + t_M)$ und nicht zu der gemessenen Zeit t . In den

zeitabhängigen Versuchen sind die Zeitkonstanten bei der Auswertung in Kapitel 4.3 berücksichtigt worden.

7.3 Chemikalien

7.3.1 Aminoxide

Bei der Herstellung der Tensidformulierungen wurde folgendes Aminoxid eingesetzt:

Aminoxid MO (MDMAO)

Myristyldimethylaminoxid

R = C₁₄ 95 %

R = C₁₂ C₁₆ 5 %

Aktivgehalt: 30 %

Hersteller: Goldschmidt Italia S.r.l

Eigenschaften:

stabil in sauren und alkalischen Lösungen, stabil in Hypochlorit enthaltenen Formulierungen, Viskositätssteigerung in Kombination mit anionischen Tensiden, gute benetzende und schaumstabilisierende Eigenschaften.

7.3.2 Säuren und Salze

Salpetersäure 65 %ig

HNO₃

M = 63,013 g/mol

Hersteller: J. T. Baker B. V.

Salzsäure 37,6 %ig

HCl

M = 36,461 g/mol

Hersteller: J. T. Baker B. V.

Natriumnitrat

NaNO_3

$M = 84,99 \text{ g/mol}$

Hersteller: Merck (99,7 %)

7.4 Mathematische Berechnungen

Die Bestimmung der theoretischen Daten nach dem Maxwell- und Giesekus-Modell erfolgte mit dem Programm Mathcad.

7.4.1 Anlaufverhalten beim Giesekus Modell

Vorgabe einer stationären Scherströmung zum Zeitpunkt $t=0$.

$$y = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \lambda = 1,05 \quad \dot{\gamma} = 0,1 \quad \alpha = 0,5$$

y = Vektor mit Vorgabe der Anfangsbedingungen

λ = Relaxationszeit

$\dot{\gamma}$ = Scherrate

α = Anisotropiefaktor

$$D(t, y) = \begin{bmatrix} \lambda \cdot \dot{\gamma} \cdot (1 - y_2) - [\alpha \cdot (y_1 - 2 \cdot y_2) + 1] \cdot y_0 \\ 2 \cdot \lambda \cdot \dot{\gamma} \cdot y_0 - [\alpha \cdot (y_1 - 2 \cdot y_2) + 1] \cdot y_1 \\ \alpha \cdot (y_0)^2 - (1 - \alpha \cdot y_2) \cdot y_2 \end{bmatrix} \quad (142)$$

Matrix mit erster Ableitung der Differentialgleichungen, nach dem Runge-Kutta-Verfahren 4.Ordnung.

$$Z = rkfest(y, 0, 10, 10000, D) \quad n = 0 \dots 10000$$

rkfest = Numerikfunktion, die ein Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung verwendet.

$n = n$ stellt die Anzahl der Messpunkte dar, diese Zahl muss auch in der Matrix Z definiert werden.

$$\tau = \frac{1}{2 \cdot \lambda^2 \cdot \dot{\gamma}^2} \cdot \left(\sqrt{1 + 4 \cdot \lambda^2 \cdot \dot{\gamma}^2} - 1 \right) \quad (143)$$

τ = dimensionslose stationäre Schubspannung auf 1 normiert

$$N_1 = \frac{1}{\lambda^2 \cdot \dot{\gamma}^2} \cdot \frac{(1 - \tau)}{\sqrt{\tau}} \quad (144)$$

N_1 = dimensionslose erste. stationäre Normalspannung auf 1 normiert

$$N_2 = \frac{-0,5}{\lambda^2 \cdot \dot{\gamma}^2} \cdot (\sqrt{\tau} - 1) \quad (145)$$

N_2 = dimensionslose zweite stationäre Normalspannung auf 1 normiert

7.4.2 Relaxationsverhalten beim Giesekus-Modell

Parametervorgaben:

Eingabe der Relaxationszeit in Sekunden

$$\lambda = 1,05$$

Eingabe des Anisotropiefaktors

$$\alpha = 0,5$$

Eingabe der Scherrate in s^{-1}

$$\dot{\gamma} = 5,0$$

$$\Lambda = \frac{\left(\sqrt{1 + 4\lambda^2\dot{\gamma}^2} - 1 \right)}{2\lambda^2\dot{\gamma}^2} \quad (146)$$

$$y = \begin{bmatrix} \Lambda \\ \frac{1}{\lambda^2 \dot{\gamma}^2} \cdot \frac{(1-\Lambda)}{\sqrt{\Lambda}} \\ \frac{-0,5}{\lambda^2 \dot{\gamma}^2} \cdot (\sqrt{\Lambda} - 1) \end{bmatrix} \quad (147)$$

$$D(t, y) = \begin{bmatrix} [\alpha \cdot (y_1 - 2y_2) + 1] \cdot y_0 \cdot (-1) \\ [\alpha \cdot (y_1 - 2y_2) + 1] \cdot y_1 \cdot (-1) \\ \alpha \cdot (y_0)^2 - (1 - \alpha y_2) \cdot y_2 \end{bmatrix} \quad (148)$$

Matrix mit erster Ableitung der Differentialgleichungen, nach dem Runge-Kutta-Verfahren 4.Ordnung.

$$Z = rkfest(y, 0, 10, 10000, D) \quad n = 0 \dots 10000$$

rkfest = Numerikfunktion, die ein Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung verwendet.

$n = n$ stellt die Anzahl der Messpunkte dar, diese Zahl muss auch in der Matrix Z definiert werden.

7.4.3 Berechnung des idealen Maxwell-Elements

Parametervorgaben:

Eingabe der Relaxationszeit in Sekunden

$$\lambda = 1,05$$

Eingabe der Ruhescherviskosität in Pas

$$\eta_0 = 593,22$$

Eingabe der Viskosität bei unendlich hoher Scherrate in Pas

$$\eta_\infty = 0,1$$

Index

$j = 0..60$

Berechnung der Scherraten von 0,001 bis 1000 s⁻¹ und Speicherung im Vektor $x(j)$

$$\omega_j = 10^{\left(\frac{j}{10}-3\right)} \quad (149)$$

Berechnung von G'

$$(G')_j = \frac{\eta_0}{\lambda} \cdot \frac{[\lambda^2 \cdot (\omega_j)^2]}{1 + \lambda^2 \cdot (\omega_j)^2} \quad (150)$$

Berechnung von G''

$$(G'')_j = \frac{\eta_0}{\lambda} \cdot \frac{\lambda \cdot (\omega_j)}{1 + \lambda^2 \cdot (\omega_j)^2} + \eta_\infty \cdot \omega_j \quad (151)$$

Berechnung des Betrags der komplexen Viskosität

$$|\eta^*|_j = \frac{\eta_0}{\sqrt{1 + (\omega_j)^2 \cdot \lambda^2}} \quad (152)$$

Liste der Veröffentlichungen

Publikationen

M. Pflaumbaum, F. Müller, J. Peggau, W. Goertz, B. Grüning: "Rheological properties of acid gel cleansers", Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 183-185 (2001) 777-784

M. Pflaumbaum, H. Rehage: "Verdicken ohne Verdicker – Neue Ansätze für saure Gelreiniger", SEPAWA Proceedings (2000) 89-97

M. Pflaumbaum, H. Rehage, Y. Talmon: „Rheological properties of modern gel cleaning systems”, Tenside Surf. Det. 39 (2002) 6, 212-216

M. Pflaumbaum, H. Rehage, Y. Talmon, F. Müller, J. Peggau: „Rheological properties and cryo-transmission electron microscopy of viscoelastic myristyl dimethyl amine oxide solutions“, noch nicht eingereicht

M. Pflaumbaum, H. Rehage: „Non-linear flow properties of a viscoelastic myristyl dimethyl amine oxide solution“, angenommen bei der Zeitschrift ChemPhysChem

Poster

M. Pflaumbaum, H. Rehage, I. Talmon: „Rheologische Eigenschaften moderner Gelreiniger“, 5. Nachwuchstagung der Kolloid- und Grenzflächenforschung, Düsseldorf, 2001

M. Pflaumbaum, H. Rehage: „Strukturformen und rheologische Eigenschaften moderner Gelreiniger“, 48. Kongress der SEPAWA, Bad Dürkheim, 2001

M. Pflaumbaum, H. Rehage, Y. Talmon: „Struktur und rheologische Phänomene in viskoelastischen Tensidformulierungen“, 16. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Waschmittelchemie und 11.Ostwald-Kolloquium der Kolloidgesellschaft e.V., Würzburg, 2002

Präsentationen

M. Pflaumbaum: „Rheologische Untersuchungen an wässrigen Lösungen von Aminoxidtensiden“, Sub-Group-Meeting der Degussa Goldschmidt AG, Essen, 1999

M. Pflaumbaum: „Verdicken ohne Verdicker – Neue Ansätze für saure Gelreiniger“, 47. Kongress der SEPAWA, Bad Dürkheim 2000

M. Pflaumbaum: „Thickening by thinning“, Université de Compiègne, Compiègne, 2000

M. Pflaumbaum: „Struktur, Dynamik und Eigenschaften moderner Gelreiniger“, 16. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Waschmittelchemie und 11.Ostwald-Kolloquium der Kolloidgesellschaft e.V., Würzburg, 2002

M. Pflaumbaum: „Struktur, Dynamik und physikalisch-chemische Eigenschaften moderner Gelreiniger“, Neujahrskolloquium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen, Essen, 2003

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Manuela Pflaumbaum
Geburtsdatum 30.03.1973
Geburtsort Hagen-Boele

Schul Ausbildung

1979 - 1983 Freiherr-vom-Stein-Grundschule in Hagen-Vorhalle
1983 – 1989 Realschule Hagen-Nord in Hagen-Boelerheide
Abschluss: Fachoberschulreife

Ausbildung

1989 – 1993 Städtl. Gewerbl. Berufsfachschule für Technische Assistenten
Fachrichtung Chemie in Bochum
Abschluss: als Chemisch-Technische Assistentin und Erwerb der
Fachhochschulreife

Studium

1993 – 2000 Chemie-Studium an der Universität Essen
Abschluss: Diplom Chemikerin
Diplomarbeit: „Rheologische Untersuchungen an wässrigen
Lösungen von Aminoxidsensitoren“, in Kooperation mit der Degussa
Goldschmidt AG unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Rehage
und Dr. Wolfgang Goertz

Promotion

2000 – 2002 „Rheologische Untersuchungen an viskoelastischen Tensid-
systemen“, einjähriges Forschungsstipendium der Degussa
Goldschmidt AG, Institut für Physikalische Chemie, Prof. Dr. Heinz
Rehage, Essen